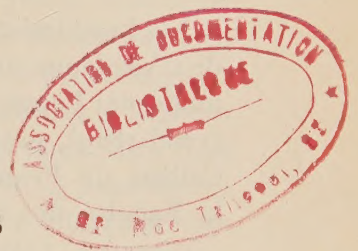
ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 JANVIER 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Le chimiste J.-B. Dumas a-t-il entrevu le premier en 1871 les vitamines ?* Note (*) de M. AUGUSTE CHEVALIER.

Jean-Baptiste Dumas (1800-1884), qui fut Membre de la Section de Chimie de l'Académie des Sciences à partir du 6 août 1832, qui devint Président en 1843, puis Secrétaire perpétuel de notre Compagnie en 1868, aurait, d'après une Note de M. E. V. Mc Collum de « The Johns Hopkins University », Baltimore, U. S. A., publiée dans la revue *Science* [1], découvert les vitamines en 1871.

Le Professeur émérite E. V. Mc Collum, dans une lettre récente, nous demande d'en faire part à l'Académie des Sciences.

Dans cet article, dont il nous envoie un tirage à part que nous offrons à la Bibliothèque de l'Académie, il indique que le grand honneur d'avoir conçu le premier l'idée de l'existence de matières nutritives non identifiées appartient à J.-B. Dumas. Dans sa lettre M. Mc Collum nous renseigne ainsi :

« Vous savez que je me suis occupé durant une période de quarante années de l'étude des problèmes de la nutrition. Il était dans mon intérêt pour l'histoire de cette partie de la biochimie de découvrir la succession des idées dans les découvertes sur la nutrition. La plus grande récompense à laquelle ces recherches m'ont amené a été la découverte qu'à la France, patrie de Lavoisier, Fourcroy, Vauquelin, Magendie et Boussingault, qui ont tous contribué à de nouvelles idées en biochimie, revient l'honneur de la découverte de l'existence des vitamines, grâce au grand talent de

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(1) *Science*, 118, 1953, n° 3073, p. 632.

J.-B. Dumas. J'espère que vous trouverez plaisir à donner une grande publicité à ce nouvel honneur de votre illustre compatriote. Aucune découverte ne m'a fait plus grand plaisir que cette découverte historique. »

Signé : E. V. Mc Collum.

Les biochimistes mentionnés par le savant américain ont tous fait partie de l'Académie des Sciences. : Lavoisier (1743-1794), fondateur de la chimie moderne; Fourcroy (1755-1809) qui fut professeur au Muséum; Vauquelin (1763-1829), professeur au Muséum; Magendie (1783-1855), professeur au Collège de France; Boussingault (1802-1887), agronome et professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Quant à J.-B. Dumas, né à Alais (Gard) le 15 juillet 1800 et mort à Cannes le 11 avril 1884, il fut professeur à la Faculté des Sciences et à la Faculté de Médecine de Paris.

M. Ph. van Tieghem (1839-1914), professeur de botanique au Muséum et devenu Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences en 1908, publia en 1912 un éloge de J.-B. Dumas. Dans cette notice il ne mentionne pas ses travaux sur les microéléments appelés plus tard « vitamines », qui existent dans diverses matières alimentaires et notamment dans le lait.

Ph. van Tieghem nous apprend que Dumas à partir de 1848 cessa de faire des recherches chimiques et devint homme d'État, appelé par Napoléon III comme collaborateur et Ministre de l'Agriculture. A la chute de l'Empire, il reprit ses travaux et n'ayant plus de Laboratoire, il demanda à Louis Pasteur, son ami depuis longtemps, de l'accueillir dans son Laboratoire de la rue d'Ulm et il se mit, avec lui, à l'étude des fermentations et des diastases. Quant à ses leçons sur la *Philosophie chimique*, elles avaient été publiées en français dès 1841.

Je serais très heureux que notre éminent confrère M. Gabriel Bertrand compulse les travaux de J.-B. Dumas et nous dise ce qu'il pense des aperçus sur des microéléments nouveaux donnés par celui-ci en 1871, devançant ainsi N. Lunin, savant esthonien, qui est regardé comme ayant signalé le premier, en 1880, les oligo-éléments organiques qui constituent les vitamines.

Il semble bien que la première personne qui ait exprimé cette conviction soit le distingué chimiste français J.-B. Dumas. Neuf ans avant que Lunin écrivit la déclaration ci-dessus, le 4 mai 1871, Dumas lisait devant la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève une Note *Sur la Constitution du lait et celle du sang* ([2]) qui était traduite

---

([2]) *Arch. Sci. phys. et nat.*, Genève, 1871, 41, p. 105.

et publiée en anglais quelques mois plus tard ([3]). Il y décrivait les effets des produits de remplacement de la nourriture sur les enfants durant le siège de Paris. Dumas parlait de la situation critique du peuple de Paris qui manquait alors de « comestibles et combustibles »..., de la rareté du lait et des œufs, cause certaine du décès prématuré d'un grand nombre de jeunes enfants,... et finalement, de l'épuisement de l'approvisionnement en blé, farine et viande, qui rendait la capitulation de Paris inévitable et en marquait le jour précis. On demandait aux savants de trouver d'urgence une inspiration pour obtenir de la chaleur sans combustible, pour faire de la nourriture avec des produits minéraux *sans principes de vie*..., pour reproduire enfin la nourriture essentielle de l'Homme avec des matières non alimentaires.

Parlant des mélanges naturels indéfinis qui constituent cette nourriture essentielle, J.-B. Dumas écrit : « [Ils] contiennent des substances que l'analyse la plus grossière découvre; d'autres moins caractérisées et plus rares qu'une chimie délicate y fait seule connaître; *d'autres enfin et les plus essentielles, peut-être, qui nous échappent encore, soit qu'elles existent en proportions infiniment faibles, soit qu'elles appartiennent à des corps qui n'ont pas été distingués jusqu'ici des autres espèces chimiques... (leurs) moindres traces... peuvent se montrer non seulement efficaces, mais encore indispensables.* »

Ces observations paraissent n'avoir jamais été mentionnées par des chercheurs de la nutrition. Elles semblent apporter la démonstration que Dumas avait soupçonné l'existence de matières nutritives non identifiées qui, auparavant, n'avaient pas trouvé de place dans les conceptions des physiologistes et des chimistes; neuf ans plus tard, Lunin publiait ses conclusions mémorables.

HYDRAULIQUE. — *Condition de stabilité des chambres d'équilibre à montage Venturi.* Note (*) de M. Léopold Escande.

La condition de stabilité généralement envisagée conduit à une valeur trop faible pour la section limite de la chambre d'équilibre.

Avec le montage de la figure ([1]), nous appelons P′ la perte de charge pro-

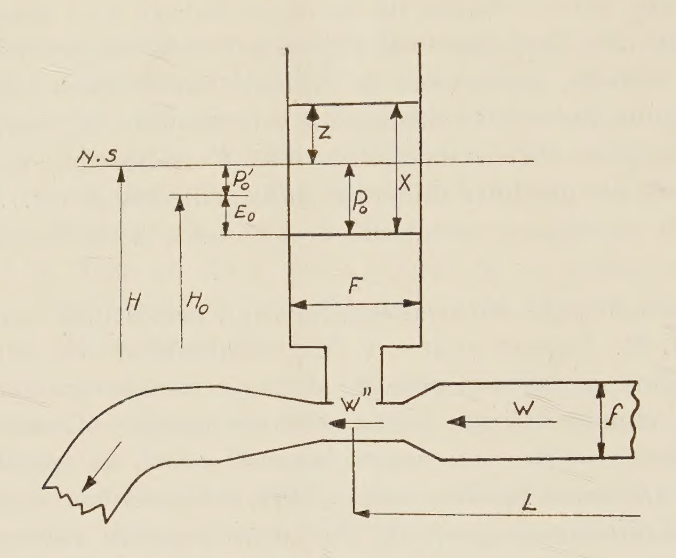
---

([3]) *Phil. Mag.*, Londres, août 1871, 42, 5e série, p. 129 (traduction par W. S. Dallas).

(*) Séance du 4 janvier 1954.

([1]) Galame et Gaden, *Schweizerische Bauzeintung*, Juillet 1927; Jaeger, *Technische Hydraulik*. Verlag Birkhaüser, Basle, 1949.

prement dite dans le canal d'amenée, E la hauteur due à la vitesse au col du Venturi et P la somme $E + P'$, pour une vitesse W dans le tunnel d'amenée, P'_0, E_0, P_0 les valeurs des quantités précédentes pour $W = W_0$ correspondant au régime permanent de débit Q_0.



La formule proposée par divers auteurs, pour le calcul de la section limite F_0, s'écrit, avec les notations classiques :

$$F_0 = \frac{W_0^2}{2g} \frac{Lf}{(H_0 + 2E_0)(P'_0 + E_0)}. \tag{1}$$

Cette formule n'est pas entièrement correcte comme nous allons le montrer. En effet, si l'on pose

$$e = \frac{E}{Z_*}, \qquad e_0 = \frac{E_0}{Z_*} \qquad \text{et, par suite} \qquad e = e_0 w^2,$$

la condition imposée par le régulateur :

$$Q_0 H_0 = Q(H_0 + X - E_0 + E)$$

donne, en effectuant les calculs avec les mêmes approximations que pour la formule de Thoma, en se limitant au cas des petites oscillations :

$$u = \frac{U}{U_0} = \frac{Q}{Q_0} = \frac{h_0}{h_0 + x - e_0 + e} = 1 - \frac{x}{h_0} + \frac{e_0}{h_0} - \frac{e}{h_0},$$

$$w = v + u = 1 + v - \frac{x}{h_0} + \frac{e_0}{h_0} - \frac{e}{h_0},$$

$$e = e_0 w^2 = e_0 \left(1 + 2v - \frac{2x}{h_0} + \frac{2e_0}{h_0} - \frac{2e}{h_0}\right);$$

d'où l'on tire, en remarquant que $v = (1/2\pi)(dx/dt')$:

$$e = e_0\left(1 + 2v - \frac{2x}{h_0}\right) = e_0\left(1 + 2\frac{1}{2\pi}\frac{dx}{dt'} - \frac{2x}{h_0}\right),$$

$$u = 1 - \frac{x}{h_0}, \qquad w = 1 + \frac{1}{2\pi}\frac{dx}{dt'} - \frac{x}{h_0}.$$

L'équation des forces vives entre grandeurs relatives :

$$v\frac{dv}{dz} + \frac{1}{2\pi}\frac{du}{dt'} + z + p = 0$$

donne alors, tous calculs faits :

$$\frac{d^2x}{dt'^2} + 2\pi\left[-\frac{1}{h_0} + 2(p'_0 + e_0)\right]\frac{dx}{dt'} + 4\pi^2\left[1 - \frac{2(p'_0 + e_0)}{h_0}\right]x = 0.$$

Dans le cas pratique où l'équation caractéristique a ses racines imaginaires, la condition d'amortissement des oscillations s'écrit :

$$-\frac{1}{h_0} + 2(p'_0 + e_0) > 0$$

ou

(2) $$F > F_0 = \frac{W_0^2}{2g}\,\frac{Lf}{H_0(P'_0 + E_0)}.$$

Nous avons établi cette relation à propos du projet d'une chambre d'équilibre de très grandes dimensions, pour laquelle on a

$$H = 10\text{ m}; \qquad P'_0 = 0{,}524\text{ m}; \qquad E_0 = 1{,}48\text{ m}.$$

L'écart entre les valeurs fournies par les relations (1) et (2) s'élève, dans ce cas, à 22 %.

Remarque. — Dans le cas exceptionnel d'une très basse chute, le terme $2e_0$ peut avoir une valeur notable vis-à-vis de h_0 : il est facile de voir, par un calcul plus approché, que la condition de stabilité (2) demeure entièrement valable dans ce cas, comme l'a montré M. Gruner.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Recherches nouvelles sur la structure colloïdale ultramicroscopique du cytoplasme vivant.* Note de M. **Paul Becquerel**.

Ce n'est pas un mélange de particules colloïdales de glucides, de lipoïdes, de protéines dans de l'eau minéralisée mais une organisation de chaînes ramifiées en perpétuelle transformation, amicroniques, anisotropes où prédomine l'électricité négative pendant la vie, puisque leur pH 7,5 passe à 5 à la mort, ce que met en évidence la coloration *post mortem* par mon réactif rouge neutre, bleu de méthylène, vésuvine.

Depuis quelques années, de nombreux travaux ont été publiés sur la morphologie submicroscopique du protoplasma, avec l'aide de l'ultramicroscope, du microscope à contraste de phases et du microscope élec-

tronique, je me suis alors demandé si les résultats que j'avais déjà obtenus étaient encore valables et je me suis remis à les contrôler, d'abord sur la cellule épidermique de l'*Allium Cepa* et puis sur divers organismes.

Déjà à l'observation directe aux grossissements (2 000), j'ai constaté son homogénéité apparente et son extrême fluidité manifestées par des courants qu'on n'avait pas encore signalés. En effet, dans les grandes cellules âgées où le protoplasme pariétal n'entoure plus qu'une vacuole centrale, le cytoplasme coule en veines liquides semi-fluides, dans tous les sens allant vers le noyau ou en revenant. Ces courants se maintiennent pendant près de huit jours sous le microscope même lorsque lescellules de l'épiderme sont observées, sans eau, directement entre lame et lamelle. Les veines liquides cytoplasmiques se superposent et s'anastomosent entre elles. Leurs courants contigus sont parfois en sens inverse, ce qui se remarque facilement par le déplacement des grains de lipoïdes circulant dans des directions opposées.

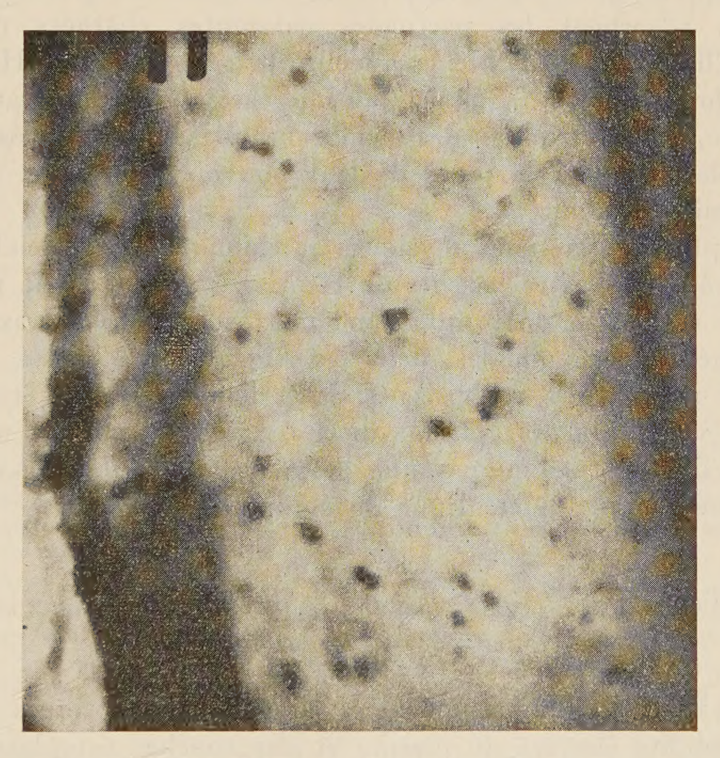
La disposition des veines cytoplasmiques liquides change à chaque instant. Il arrive souvent qu'elles traversent la grande vacuole centrale pour aller rejoindre le cytoplasme de la paroi opposée. On voit dans leur intérieur, comme dans un tube de verre, passer les grains de lipoïdes, les mitochondries, les plastes, les chondriocontes. La chaleur accélère la vitesse des courants jusqu'à 60°. Les vapeurs d'éther et de chloroforme les suppriment. Après leur évaporation ils reprennent. Le cytoplasme semi-fluide est donc d'une extrême sensibilité. Maintenant si nous observons la même préparation sur le fond noir d'un condensateur cardioïde de Siedentopf avec un puissant éclairage d'une lampe ponctuelle comme nous l'avons fait en 1923, *nous constatons que le cytoplasme paraît optiquement vide.* Sa couche pariétale ainsi que son réseau de veinules disparaissent complètement sur le fond noir. On ne voit plus que les grains de lipoïdes comme des boules lumineuses circuler sur le fond noir. Puis on perçoit avec peine dans certaines cellules le contour très faiblement lumineux des masses noires des plastes, des mitochondries, des chondriocontes flexueux se mouvoir autour du noyau granuleux opalescent.

Bien que le contestent encore de nombreux observateurs, ayant probablement examiné du cytoplasme altéré, le cytoplasme vivant, dans ces conditions, est *incontestablement une substance colloïdale fluide anisotrope paraissant optiquement vide constituée d'un complexe d'amicrons en chaînes ouvertes et globules isolés amicroniques, c'est-à-dire sans structure amicroscopiquement visible* puisque les objets plus petits que les longueurs d'ondes lumineuses commençant à 0,2 μ ne les réfléchissent pas ([1]). Les

([1]) *Comptes rendus* 176, 1923, p. 601.

microns amicroscopiquement visibles n'apparaissent qu'au moment de la coagulation, c'est-à-dire de l'altération physique et chimique irréversible du cytoplasme vivant. Quand la nécrobiose débute, le cytoplasme devenant légèrement opalescent s'immobilise. Bientôt les microns en s'agglutinant donnent de gros granules qui s'agglomèrent en une gelée lumineuse blanchâtre ayant une structure spongieuse vacuolaire visible.

Le cytoplasme est mort. *Cet hydrogel homogène d'émulsoïde ou gliode s'est transformé en un gel micronique hétérogène irréversible.*



Épiderme d'oignon vivant. G. : 5000 (microscope électronique). Mais pendant la photographie il a été porté à 700°C. On entrevoit les chaînes protéiques amicroniques se décomposant. Globules noirs de lipoïde.

Mais il y a un fait plus important que nous avons mis en évidence. Le cytonucléoplasma vivant pour accomplir ses oxydoréductions, se trouve dans un état électrique particulier. Il a ses particules amicroniques en chaîne ou isolées en suspension dans l'eau, *chargées d'électricité négative*, au pH 7,5 où les ions OH^- l'emportent sur les ions H^+. Nous n'avons pas encore expliqué ce phénomène capital, absolument nécessaire à la manifestation des phénomènes physicochimiques de la vie cellulaire. Je l'ai démontré expérimentalement en l'observant dans un réactif formé d'un

mélange équimoléculaire de rouge neutre, bleu de méthylène, de vésuvine en dissolution au 1/10 000e dans de l'eau de source ([2]).

Tant que le cytonucléoplasma est en vie, il n'y a aucune coloration effective, les particules colorantes chargées d'électricité négative ne peuvent être adsorbées par les macromolécules lipoprotéidiques en chaînes ou isolées du cytoplasma et du noyau où domine l'électricité négative. Mais aussitôt que l'organisation cinématique invisible des particules colloïdales, du cytoplasma est détruite par une blessure de la cellule, un écrasement, un poison ou de l'alcool absolu, le potentiel électrique change. Les particules protoplasmiques en coagulant se chargent d'électricité positive. Alors elles adsorbent les particules colorantes chargées d'électricité négative. Elles deviennent bleues avec un peu de vert. Le pH passe à 5. Le milieu devient acide. On assiste au microscope à la désorganisation du protoplasma, à la destruction des membranes plasmique, nucléaire, vacuolaire, périplastidaire, à la perte de leur pouvoir osmotique, c'est-à-dire de leur hémiperméabilité.

Il n'y a plus de réactions physiques et chimiques interfaciales, comme l'ont montré les belles recherches de Henri Devaux. C'est la mort cellulaire. Cette coloration du protoplasma mort se retrouve dans toutes les cellules végétales et animales, dans les Algues, les Mousses, les Protozoaires, les animalcules reviviscents. Elle démontre que l'état colloïdal micronique visible du protoplasma mort coagulé, n'a pas les mêmes propriétés physiques et chimiques que l'organisation colloïdale ultramicroscopique amicronique cinématique du cytoplasme vivant.

PHYTOPATHOLOGIE. — *De l'effet du pyramidon sur les cellules végétales.* Note (*) de M. **Ernst Gäumann**.

Quelques toxines de flétrissement et quelques antibiotiques sont nocifs à la perméabilité élective du plasma et des couches ectoplasmiques des cellules végétales, et ceci dans une telle proportion que les matières osmotiquement actives sont libérées de l'intérieur des cellules. C'est un fait connu de la médecine d'autre part que le pyramidon et d'autres antipyrétiques ont des effets opposés dans le corps des animaux à sang chaud, c'est-à-dire qu'ils étanchent les capillaires, donc diminuent la perméabilité. Aussi nous demandons-nous si ces substances abaissent également la perméabilité des tissus végétaux. Si tel était le cas elles seraient les antagonistes des

---

([2]) On a dit que les particules ne sont pas visibles parce qu'elles se trouvent dans un milieu ayant le même indice de réfraction, mais on ne l'a pas démontré.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

toxines de flétrissement quant à leur effet. Ce pourrait être le point de départ d'une thérapeutique interne.

Malheureusement la question posée a été dépassée par les événements; en effet le pyramidon a des effets différents selon les plantes examinées; cependant en aucun cas l'étanchement ne se fait d'une manière simple.

Chez les plants de tomates (*Solanum Lycopersum* L.) la perméabilité ne change pas du tout, mais la puissance de succion du continu cellulaire augmente passagèrement.

Dans les tissus de betteraves rouges (*Beta vulgaris rubra*) le pyramidon provoque une augmentation fortement pathologique de la perméabilité.

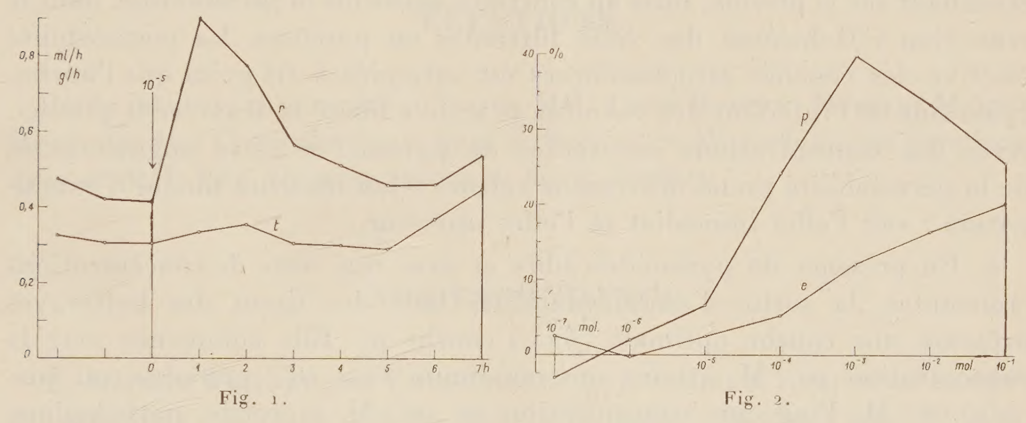


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Moyenne du régime aqueux de plants de tomates coupés, transportés de l'eau courante dans une solution de pyramidon de 10^{-5} M; le changement a eu lieu où l'indique la flèche. *Abscisses* : durée de l'expérience en heures. *Ordonnées* : absorption de l'eau (courbe *r* en ml par heure); transpiration (courbe *t* en g/h).

Fig. 2. — La sortie moyenne d'anthocyanoside hors des tissus de betteraves rouges, après avoir subi l'action pendant 24 heures de différentes concentrations de pyramidon. *Abscisses* : concentration des solutions de pyramidon. Les *ordonnées* indiquent pour la courbe *p*, la quantité d'anthocyanoside sortie pendant une exposition de 24 h dans les solutions de pyramidon, pour la courbe *e* la quantité d'anthocyanoside sortie après traitement de 24 h par les différentes concentrations de pyramidon.

a. Le comportement des plants de tomates. — Des plants de tomates sont transportés à l'endroit de la flèche (*fig.* 1) de l'eau courante dans une solution de pyramidon, concentration 10^{-5} M (M = concentration molaire). Ils montrent pendant 1 h une forte augmentation de l'absorption d'eau (courbe *r*). Par contre la transpiration (courbe *t*) reste inchangée. Le pyramidon a ainsi augmenté passagèrement la puissance de succion du contenu cellulaire. Cette augmentation de la succion ne continue plus si la concentration est portée à 10^{-2} M, c'est-à-dire 1000 fois plus forte. L'augmentation passagère de la force de succion est ainsi causée, semble-t-il, par des transformations déclenchées une seule fois dans l'intérieur de la cellule.

Le seuil d'efficacité du pyramidon est réalisé, pour les plants de tomates,

en donnant 0,002 mg/kg de poids vif, ce qui correspond à une concentration globale d'environ 10^{-6} M à l'intérieur des tissus. Pour la dose toxique engendrant des troubles manifestes, il faut compter 2 mg de pyramidon par kilogramme de poids vif, équivalant à une concentration globale à l'intérieur des tissus de 10^{-3} M. Pour l'Homme la dose thérapeutique est du même ordre de grandeur, c'est-à-dire environ 2 mg/kg de poids vif, ce qui signifie une concentration de pyramidon dans le liquide interne du corps de 10^{-5} à 10^{-3} M, selon le calcul.

b. Le comportement des tissus de betteraves rouges. — Le pyramidon est un violent poison pour les tissus de betteraves rouges. Il n'a aucun effet étanchant sur le plasma, mais au contraire *augmente la perméabilité*, dans le sens d'un relâchement des voies filtrantes ou poreuses. La perméabilité élective des couches ectoplasmiques est attaquée à tel point que l'anthocyanoside de l'intérieur des vacuoles se trouve libéré et traverse le plasma. Avec des concentrations croissantes de pyramidon cette augmentation de la perméabilité prend différentes valeurs selon les deux modes d'examination : soit l'effet immédiat et l'effet ultérieur.

a. En présence de pyramidon libre et avec une suite de concentrations croissantes, la sortie d'anthocyanosides hors des tissus des betteraves présente une courbe optimale (*fig.* 2 courbe *p*). Elle commence vers la concentration 10^{-7} M, atteint son maximum vers 10^{-3} et redescend jusqu'à 10^{-1} M. Pour une concentration de 10^{-1} M, la sortie pathologique d'anthocyanoside hors des tissus est approchant la même que pour une solution 1000 fois plus diluée (10^{-4} M).

b. Dans l'examen de l'action ultérieure du pyramidon, la sortie d'anthocyanoside dans l'eau distillée augmente proportionnellement à la concentration en pyramidon des solutions utilisées auparavant; la courbe (*fig.* 2, courbe *e*) est presque une ligne droite.

On peut tâcher d'expliquer le tracé contradictoire des courbes de la manière suivante. La détérioration des *couches plasmiques internes*, c'est-à-dire des couches qui limitent et entourent les vacuoles et avec elles l'anthocyanoside dissous dans le suc vacuolaire, est déterminante pour la libération d'anthocyanoside par les tissus des betteraves rouges. Cette nocivité est une fonction linéaire de la concentration croissante du pyramidon (selon la courbe *e*, *fig.* 2) et elle est irréversible.

Pourtant tout l'anthocyanoside qui est ainsi potentiellement libéré par cette modification des couches plasmiques internes n'est pas directement libre. Au contraire, les possibilités de diffusion de l'anthocyanoside sont modifiées par les changements que provoque le pyramidon dans les couches filtrantes externes, notamment dans le plasma et dans la membrane cellulaire. Dans l'espace compris entre les concentrations de pyramidon

de 10^{-7} à 10^{-3} M ces changements vont dans le même sens que les modifications des couches plasmiques internes, notamment dans le sens d'une élévation pathologique de la perméabilité. Pour une concentration de 10^{-3} M l'action du pyramidon change de sens; il s'ensuit maintenant une *étanchéité réversible* et croissante des couches filtrantes externes. C'est pourquoi la quantité d'anthocyanoside qui sort réellement des tissus diminue successivement (courbe *p*, *fig.* 2). Cependant cet effet d'étanchement tardif parvient à réduire l'augmentation pathologique de la perméabilité, mais non plus à l'annuler.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Louis Royer** et **Herbert Harold Read** sont élus Correspondants pour la Section de Minéralogie, en remplacement de MM. *Paul Niggli* et *Alexandre Bigot*, décédés.

CORRESPONDANCE.

M. **Maurice Fréchet** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par le décès de M. *Eugène Bataillon*.

M. **Eugène Aubel** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par le décès de M. *Emmanuel Leclainche*.

L'**Académie des Sciences de Californie** annonce la création à San Francisco d'un Centre international scientifique : **Cooperative Research Foundation**, et exprime l'espoir que des Savants français pourront user des facilités offertes par ce Centre.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Maurice Lugeon*, 1870-1953. Discours prononcés à ses funérailles, le 26 octobre 1953.

2° *Le temps. Bulletin de Noël* 1953, édité par les anciens élèves de l'École Boulle.

3° *Jacques Cartier et la « Grosse maladie »*.

4° *Anales de la clinica medico forense de Madrid. Palacio de justicia.* Directeur : MANUEL PEREZ DE PETINTO Y BERTOMEU. N° 11, Junio 1953.

5° *Jahrbuch der technischen Hochschule Hannover.* Im Auftrage des Rektors herausgegeben von OTTO FLACHSBART, GOTTHARD HAFERKORN und GERHARD SIMONS.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les groupes simples localement compacts.*

Note de M. **JEAN PONCET**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur démontre des propriétés de groupes localement compacts qui ne possèdent pas de représentations dans un groupe compact. Le théorème établit l'existence de deux trajectoires de réunion dense dans un certain espace homogène compact attaché à tel groupe. Dans le cas des groupes simples l'auteur prouve qu'il existe un sous-groupe dense engendré par un nombre fini d'éléments.

1. *Notations et définitions.* — Les éléments d'un groupe G seront notés S, X, etc., les classes XH par rapport à un sous-groupe fermé H seront les éléments x de l'espace homogène $H^\star = G/H$; la classe H sera l'élément x_0 de $H^\star$.

Si $M \subset H^\star$, l'ensemble $N \subset H^\star$ de tous les Xx_0 tels que $X^{-1}x_0 \subset M$ sera dit le symétrique de M. Soit $M = Ax_0$, A partie de G : on a $N = HA^{-1}x_0$, qui est donc invariant par H. La réunion et l'intersection de deux symétriques l'un de l'autre sont symétriques. Le symétrique d'un ouvert est ouvert.

2. LEMME. — *Soit* G *un groupe localement compact et connexe ne possédant d'autre représentation que banale dans un groupe compact. Soit* $H^\star = G/H$ *un espace homogène compact possédant une mesure invariante par* G. *Alors tout ouvert symétrique* ($= HAx_0$, $A = A^{-1}$ *ouvert dans* G) *est dense dans* $H^\star$.

Démonstration. — On posera mesure de $H^\star = 1$. Soit $\varphi \subset L^2$, l'espace fonctionnel hilbertien défini par la mesure invariante sur $H^\star$. On vérifie facilement que l'application $X \to X\varphi = \varphi(X^{-1}t)$ de G dans L^2 est uniformément continue à droite en utilisant le fait que l'ensemble des fonctions (uniformément) continues sur $H^\star$ est dense dans L^2.

M étant un ouvert symétrique, soit $C(x)$ sa fonction caractéristique :

$$C(Xx_0) = C(Xx_0^{-1}),$$

d'où il suit que $C(X^{-1}Yx_0)$ ne dépend que des classes x et y de X resp. Y, et donc définit une fonction $C(x, y) = C(X^{-1}Yx_0)$ sur $H^\star \times H^\star$. De plus :

1° $C(x_0, y) = C(y)$; 2° $C(x, y) = C(y, x)$; 3° $C(Sx, Sy) = C(x, y)$.

Si $x = Xx_0$ est fixe, la fonction $D_x(y) = C(x, y)$ est la fonction caractéristique de XM, donc D_x est intégrable comme fonction de y. Soit V un voisinage de l'unité tel que $\|SD_x - D_x\| \leqq \varepsilon$ pour $S \subset V$. Comme $SD_x = D_{Sx}$, on a aussi $\|D_{Sx} - D_x\| \leqq \varepsilon$, d'où l'on voit que l'application $x \to D_x$ de $H^\star$ dans L^2 est continue, donc uniformément continue.

Considérons l'opérateur T défini sur L^2 par

$$T\varphi = \int D_x(y)\varphi(y)\,dy = \int C(x, y)\varphi(y)\,dy.$$

Posant $\psi = T\varphi$, on a, d'après Hölder, $|\psi(Sx) - \psi(x)| \leqq \|D_{Sx} - D_x\| \cdot \|\varphi\|$. La transformée de φ est donc continue sur $H^\star$, autrement dit T est une application de L^2 dans lui-même. Il est hermitien d'après 2°, et la dernière inégalité montre encore qu'il transforme tout ensemble borné de L^2 en une famille de fonctions également uniformément continues. On sait qu'une telle famille, qui est évidemment bornée, a une adhérence compacte dans l'espace L^∞ des fonctions continues métrisé par $\|f - g\|_\infty = \operatorname{Max}|f - g|$. Or il en sera de même dans L^2 car l'application canonique $L^\infty \to L^2$ est continue. Il suit de là (¹) que T est complètement continu.

Supposons M non dense. Alors il n'existe pas de constante réelle c telle que $T\varphi = c\varphi$ presque partout, pour tout $\varphi \subset L^2$. Car soit M′ un ouvert non vide dans le complémentaire de M, et soit $C'(y)$ sa fonction caractéristique. Si $\psi' = TC'$, $x = Xx_0$, il vient $\psi'(x) = \text{mes}\, XM \cap M'$. Pour $x = x_0$, $\psi'(x_0) = 0$. Pour $x = Xx_0$ tel que $XM \cap M'$ ne soit pas vide, $\psi'(x) \neq 0$. L'image $\psi'(H^\star)$ est un intervalle fermé non nul I sur l'ensemble des réels. Quel que soit le réel c, soit $I' \subset I$ un intervalle fermé non nul ne contenant ni 0 ni c, les seules valeurs que prend $cC'(x)$. Alors $\psi'(x)$ ne sera pas presque partout égale à $cC'(x)$ sur l'image réciproque de I′.

L'opérateur T a $m = \text{mes}.M$ comme valeur propre, les fonctions propres correspondantes étant les constantes sur $H^\star$. Il en a d'autres, sinon $(T - m)$ qui est aussi complètement continu n'aurait que 0 pour valeur propre, d'où il suivrait (²) que $(T - m)\varphi = 0$ presque partout, pour $\varphi \subset L^2$, ce qui est exclu si M n'est pas dense. Soit donc $m' \neq m$ une valeur propre de T, et soit $f_i(x)$ une base orthonormée finie des fonctions non constantes de valeur propre m' (F. Rellich, loc. cit.). Les $S^{-1}f_i$ forment une base équivalente. On en déduit un développement $f_i(Sx) = \sum_k U_{ik}(S) f_k(x)$ où les matrices $U(S)$ sont unitaires et définissent une représentation non banale de G dont la continuité est assurée par celle des f_i. Le lemme 2 est donc démontré.

3. Lemme. — G, H, $H^\star$ étant comme dans 2, il existe deux ouverts $M_1, M_2 \subset H^\star$, symétriques l'un et l'autre, tels que si O_1 est ouvert dans M_1, O_2 ouvert dans M_2, les invariants par H : HO_1 et HO_2 soient denses dans M_1 resp. M_2, donc aussi de réunion dense dans $H^\star$.

Démonstration. — Si l'intersection de deux ouverts symétriques l'un de l'autre n'est jamais vide, celle-ci est dense d'après 2; donc tout ouvert invariant par H,

(¹) F. Rellich, *Math. Ann.*, 110.
(²) F. Rellich, *Loc. cit.*, th. 5.

comme son symétrique, est dense *a fortiori*, et l'on pourra prendre $M_1 = M_2 = H^*$. Si au contraire il existe deux ouverts symétriques l'un de l'autre HAx_0, $HA^{-1}x_0$ sans point commun, prenons $M_1 = HAx_0$, $M_2 = HA^{-1}x_0$. Alors si O_1 est ouvert de M_1, HO_1 est aussi un ouvert de M_1 et n'a pas de point commun avec son symétrique qu'on peut désigner par $HO'_1 \subset M_2$. La réunion $HO \cup HO'_1$ est dense dans H^* d'après le lemme 2, donc HO_1 doit être dense dans M_1. Même raisonnement pour un ouvert O_2 de M_2.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les espaces de Montel métrisables.*
Note (*) de M. **Jean Dieudonné**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Il est démontré dans cette Note que tout espace de Montel métrisable est de type dénombrable.

1. Rappelons qu'on appelle *espace de Montel* un espace localement convexe séparé et tonnelé dans lequel toute partie bornée est relativement compacte [1]. Dans ses travaux sur les espaces de Fréchet [2], A. Grothendieck a posé le problème suivant : *un espace de Montel métrisable* E *est-il nécessairement de type dénombrable* (autrement dit, existe-t-il dans E une partie dénombrable partout dense)? Nous nous proposons de montrer que la réponse à cette question est affirmative.

2. On sait que E peut être plongé dans un produit d'une suite (E_n) d'espaces normés [3]; on peut en outre supposer que $\mathrm{pr}_n(E)$ est identique à E_n. Raisonnons par l'absurde, et supposons que E ne soit pas de type dénombrable; alors il en serait de même de l'un des E_n au moins (un sous-espace d'un produit dénombrable d'espaces métrisables de type dénombrable étant de type dénombrable); supposons que ce soit E_1. Il existerait donc, dans $\mathrm{pr}_1(E)$, un ensemble non dénombrable *borné* A tel que la distance de deux points quelconques de A soit supérieure à un nombre $\delta > 0$. Soit B une partie de E tel que chaque point de A soit la projection d'un point et un seul de B.

Remarquons maintenant que pour tout indice n et toute partie non dénombrable L de E, il existe une partie *non dénombrable* M de L telle que $\mathrm{pr}_n(M)$ soit *borné* dans E_n, puisque E_n est réunion dénombrable d'ensembles bornés. On peut donc définir par récurrence une suite strictement décroissante $B_1 = B$,

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(1) La terminologie est celle de L. Schwartz, *Théorie des distributions*, **1**, Paris, 1950, p. 71.

(2) *Voir* un travail intitulé *Sur les espaces* (F) *et* (DF) à paraître dans *Summa Brasiliensis Mathematicæ*.

(3) *Cf.* N. Bourbaki, *Éléments de Mathématique*, livre V : *Espaces vectoriels topologiques*, chap. I-II, Paris, 1953, p. 99, prop. 7.

$B_2, \ldots, B_n, \ldots$ de parties non dénombrables de B, telles que $\mathrm{pr}_n(B_n)$ soit borné dans E_n. Cela étant, soit x_n un point de B_n n'appartenant pas à B_{n+1}; comme les x_m d'indice $m \geqq n$ appartiennent à B_n, il est clair que pour tout k, les projections $\mathrm{pr}_k(x_n)$ forment une suite bornée dans E_k. La suite (x_n) est donc *bornée* dans E, et l'hypothèse que E est un espace de Montel métrisable entraîne que de cette suite on pourrait extraire une suite convergente dans E. Mais cela est absurde, car la suite des projections d'indice 1 des termes de cette suite serait convergente dans E_1, alors que la distance de deux quelconques de ses points est $\geqq \delta$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une propriété des fonctions de Bessel.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Nous appuyant sur un résultat de Beltrami, nous avons montré que pour une valeur appropriée de la constante C, l'équation intégrale [1]

$$(1) \qquad \int_0^{\pi} \varphi\left(\frac{s}{\sin\theta}\right)\frac{d\theta}{\sin\theta} = \psi(s) + C$$

avait pour solution

$$\varphi(s) = -\frac{s}{\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \psi'\left(\frac{s}{\sin\theta}\right)\frac{d\theta}{\sin\theta}.$$

En particularisant le second membre $\psi(s)$, nous allons établir deux relations que satisfont les fonctions $J_1(z)$ de Bessel.

Posons $\psi(s) = \cos^n(1/s)$, n étant un entier positif *pair;* avec ce choix l'équation (1) admet la solution

$$\varphi(s) = -\frac{n}{2\pi s}\int_0^{\pi} \sin\theta \sin\left(\frac{\sin\theta}{s}\right)\cos^{n-1}\left(\frac{\sin\theta}{s}\right)d\theta$$

et comme

$$\cos^{n-1}\left(\frac{\sin\theta}{s}\right) = \frac{1}{2^{n-2}}\left\{\cos\left[(n-1)\frac{\sin\theta}{s}\right] + C_{n-1}^1\cos\left[(n-3)\frac{\sin\theta}{s}\right] + \ldots + C_{n-1}^{\frac{n}{2}-1}\cos\left(\frac{\sin\theta}{s}\right)\right\}$$

il apparaît que l'on a

$$\varphi(s) = -\frac{n}{s2^n}\left[J_1\left(\frac{n}{s}\right) + (n-2)J_1\left(\frac{n-2}{s}\right) + \ldots + \frac{(n-1)(n-2)\ldots(n-k+1)}{k!}(n-2k)J\left(\frac{n-2k}{s}\right) + \ldots + \frac{2(n-1)!}{\left(\frac{n}{2}+1\right)!\left(\frac{n}{2}-1\right)!}J_1\left(\frac{2}{s}\right)\right].$$

[1] *Publications scientifiques du Ministère de l'Air*, 242, 1950, p. 34.

Reportant cette expression de $\varphi(s)$ dans (1), il apparaît facilement que l'on doit prendre $C = -1$.

En définitive, pour n entier positif pair, on parvient à la relation

$$\frac{n}{2^n}\int_0^\pi \left\{ J_1(nz\sin\theta) + \ldots + \frac{(n-1)(n-2)\ldots(n-k+1)}{k!}(n-2k)J_1[(n-2k)z\sin\theta] + \ldots + \frac{2(n-1)!}{\left(\frac{n}{2}+1\right)!\left(\frac{n}{2}-1\right)!}J_1(2z\sin\theta)\right\} d\theta = \frac{1-\cos^n z}{z}.$$

Posant toujours $\psi(s) = \cos^n(1/s)$ mais dans l'hypothèse où n est un entier positif *impair*, un calcul analogue conduit à la relation

$$\frac{n}{2^n}\int_0^\pi \left\{ J_1(nz\sin\theta) + \ldots + \frac{(n-1)(n-2)\ldots(n-k+1)}{k!}(n-2k)J_1[(n-2k)z\sin\theta] + \ldots + \frac{(n-1)!}{\left(\frac{n+1}{2}\right)!\left(\frac{n-1}{2}\right)!}J_1(z\sin\theta)\right\} d\theta = \frac{1-\cos^n z}{z}.$$

Pour $n = 1$, on retrouve le résultat classique [2]

$$\int_0^\pi J_1(z\sin\theta)\,d\theta = 2\,\frac{1-\cos z}{z},$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations aux dérivées partielles à coefficients constants.* 2. *Équations avec second membre.* Note de M. **Bernard Malgrange**, transmise par M. Jean Leray.

On montre en particulier ceci : 1° D étant un opérateur différentiel à coefficients constants et φ une fonction indéfiniment différentiable, il existe ψ indéfiniment différentiable tel que $D\psi = \varphi$. 2° T étant somme finie de dérivées de fonctions continues, il existe S somme finie de dérivées de fonctions continues telle que $DS = T$. 3° Si D est elliptique, si T est une distribution, il existe une distribution S telle que $DS = T$.

On garde les notations des paragraphes 1 et 3 de la Note précédente [1]. Soit U une distribution telle que $\check{T} \star U = \delta$. U est somme de dérivées d'ordre k de fonctions continues.

1. *Espaces $\mathcal{E}$ et $\mathcal{E}'$.* — $\mathcal{E}$ est l'espace des fonctions indéfiniment dérivables $\mathcal{E}'$ son dual (espace des distributions à support compact).

Théorème 1. — *L'application $\varphi \to T\star\varphi$ de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{E}$ est un homomorphisme (topologique) sur.*

---

[2] Watson, *Theory of Bessel Functions*, p. 374.

[1] *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1620.

L'application $S \to \check{T} \star S$ est biunivoque de $\mathcal{E}'$ dans $\mathcal{E}'$ (grâce au théorème de Paley-Wiener). $\mathcal{E}$ étant un espace du type $\mathcal{F}$ (2), il suffit donc de démontrer que, dans $\mathcal{E}'$, l'intersection de $\check{T} \star \mathcal{E}'$ avec toute partie bornée faiblement fermée est faiblement fermée.

On sait que des distributions formant un ensemble borné dans $\mathcal{E}'$ ont leurs supports contenus dans un même compact (3).

Le théorème résulte alors immédiatement de la formule $(\check{T} \star S) \star U = S$ et des propriétés de support de la convolution (4).

Remarque. — $S \to \check{T} \star S$ est un isomorphisme faible de $\mathcal{E}'$ dans $\mathcal{E}'$. Comme $\mathcal{E}$ est un espace $\mathcal{F}$ de Schwartz (5), c'est aussi un isomorphisme fort.

2. *Espaces $\mathcal{D}$ et $\mathcal{D}'$.* — $\mathcal{D}$ (resp $\mathcal{D}^s$) est l'espace des fonctions indéfiniment dérivables à support compact (resp. s fois continûment différentiables à support compact) et $\mathcal{D}'$ son dual (resp. $\mathcal{D}'^s$) est l'espace des distributions (resp. des distributions d'ordre s). On pose $\mathcal{D}'_F = \bigcup_{s=1,2,\ldots} \mathcal{D}'^s$ (espace des distributions d'ordre fini).

PROPOSITION 1. — *Soit* E *un espace* $\mathcal{LF}$, E_n *une suite de définition de* E; *soit* K *un convexe* $\subset E$ *tel que* $K \cap E_n = K_n$ *soit compact quel que soit n. Tout* $V \subset K$ *convexe contenant zéro, tel que les* $V \cap K_n$ *soient des ouverts dans* K_n *est un voisinage de zéro dans* K.

LEMME. — Soit W_n un voisinage convexe ouvert de zéro dans E, tel que $W_n \cap K_n \subset V \cap K_n$; pour tout ε_n, $0 < \varepsilon_n < 1$, il existe W_{n+1} voisinage convexe ouvert de zéro dans E tel que :

1° $$W_{n+1} \cap K_{n+1} \subset V \cap K_{n+1}$$

2° $$W_{n+1} \cap E_n \supset [W_n(1-\varepsilon_n)] \cap E_n.$$

Preuve du lemme. — Soient U_i tous les voisinages convexes ouverts de zéro dans E qui vérifient 2°; supposons qu'aucun U_i ne vérifie 1°. Les $U_i \cap K_{n+1} \cap \complement V$ sont des compacts dont toute intersection finie est non vide; ils ont donc un point commun x; $x \in E_n$, car tout voisinage convexe de $W_n \cap E_n$ dans E contient x. D'autre part, $W_n(1-\varepsilon_n)$ est un U_i, donc $x \in W_n(1-\varepsilon_n)$.

Donc $x \in \overline{W}_n(1-\varepsilon_n) \cap K_n \subset W_n \cap K_n \subset V \cap K_n$. Ceci est absurde, car $x \in \complement V$.

---

(2) J. DIEUDONNÉ et L. SCHWARTZ, *Ann. Inst. Fourier*, 1949, p. 61-101; théorème 7 et corollaire du théorème 5.

(3) L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, chap. 3, p. 90.

(4) J.-L. LIONS, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1530.

(5) Pour la notion d'espace de Schwartz, *cf.* GROTHENDIECK, *Sur les espaces du type* $\mathcal{F}$ *et* $\mathcal{DF}$ (à paraître).

Le lemme étant démontré, il suffit de choisir les ε_n de manière que $\prod_{n=1}^{\infty}(1-\varepsilon_n)=a>0$ et de construire les W_n par récurrence. $W=\bigcap_{n=1,2\ldots} W_n$ est un voisinage de zéro dans E et $W\cap K\subset V\cap K$, d'où la proposition.

Proposition 2. — *On peut trouver k' possédant la propriété suivante : si des φ_i sont dans $\mathcal{E}'$ et si les $\check{T}\star\varphi_i$ sont dans $\mathcal{D}^{s+k}$ et y convergent fortement vers zéro, les φ_i sont dans $\mathcal{D}^s$ et y convergent fortement vers zéro.*

Lorsque les φ_i gardent leurs supports dans un compact fixe, cette propriété est immédiate (raisonnement analogue à celui du paragraphe 1), avec $k'=k$.

Il suffit alors d'appliquer la proposition 1 à $E=\mathcal{D}^{s+k}$ et k voisinage convenable de zéro dans $\mathcal{D}^{s+k+1}$. [Les K_n seront compacts en vertu du théorème d'Ascoli ([6])]. On aura : $k'=k+1$.

De la proposition 2, on déduit par dualité :

Théorème 2. — $T\star\mathcal{D}'_F=\mathcal{D}'_F$.

Remarques. — 1° $\check{T}\star\mathcal{D}$ est fermé dans $\mathcal{D}$ (pour la topologie de $\mathcal{D}$ et même pour la topologie induite sur $\mathcal{D}$ par $\mathcal{E}'$); en effet, si des $\check{T}\star\varphi_i$ tendent vers ψ dans $\mathcal{E}'$, $\psi\in\mathcal{D}$, on a $\psi=\check{T}\star\varphi\in\mathcal{E}'$ (théorème 1); et alors $\varphi=U\star\psi$, donc $\varphi\in\mathcal{D}$.

2° Les démonstrations des théorèmes 1 et 2 reposent seulement sur l'hypothèse suivante : pour tout ouvert borné σ de R^m, il existe U, dérivée d'ordre k d'une fonction continue, avec $\check{T}\star U=\delta+S$, S étant une distribution dont le support ne rencontre pas σ.

3° Les théorèmes 1 et 2 sont également valables dans tout ouvert convexe, si T est un opérateur différentiel.

Problème. — *Est-il vrai que* $T\star\mathcal{D}'=\mathcal{D}'$?

3. *Opérateurs elliptiques.* — T, opérateur différentiel, sera dit *elliptique* si tout U satisfaisant à $T\star U=V$ est indéfiniment différentiable dans tout ouvert où V est indéfiniment différentiable.

Prenons alors U tel que $T\star U=\delta$. U est indéfiniment différentiable en dehors de l'origine. Si $\alpha\in\mathcal{D}$, $\alpha=1$ au voisinage de 0, $\varpi=\alpha U$ sera une *paramétrix*, c'est-à-dire $T\star\varpi=\delta+\varphi$, $\varpi\in\mathcal{E}'$, $\varphi\in\mathcal{D}$.

Soit $V\in\mathcal{D}'$. $T\star(V\star\varpi)=V+\varphi\star V$. Comme $\varphi\star V\in\mathcal{E}$, il existe $\psi\in\mathcal{E}$ tel que $T\star\psi=\varphi\star V$. Alors $W=V\star\varpi-\psi$ vérifie $T\star W=V$. Donc :

Théorème 3. — *Si* T *est un opérateur différentiel elliptique (à coefficients constants),* T *possède une paramétrix, et* $T\star\mathcal{D}'=\mathcal{D}'$.

([6]) Cf. *Théorie des distributions*, chap. 3, p. 71.

GÉOMÉTRIE. — *Un théorème sur les espaces harmoniques.* Note de Mlle **Josette Renaudie**, présentée par M. Joseph Pérès.

Si une variété riemannienne V_n, de classe C^∞, à métrique définie positive, est telle que, pour tout point m_0 lui appartenant, le groupe des isométries locales laissant m_0 invariant soit transitif par rapport aux directions issues de m_0, cette variété est complètement harmonique.

1. Soit V_n une variété riemannienne de dimension n, de classe C^∞, à métrique définie positive, m_0 un point de V_n, r la distance géodésique du point courant m à m_0, Ω la quantité $(1/2)r^2$.

La variété V_n sera dite harmonique en m_0 s'il existe une fonction $f(\Omega)$ telle que [1]

$$\Delta_2\Omega = f(\Omega). \tag{1}$$

Alors d'après [2], $f(\Omega)$ est analytique en m_0 et $f(0) = n$.

V_n est complètement harmonique si la propriété précédente a lieu pour tout point m_0 de la variété.

Soient θ^i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ les composantes par rapport à un repère fixé d'origine m_0 du vecteur unitaire tangent en m_0 à la géodésique m_0m. Les coordonnées normales de m par rapport à ce repère sont

$$x^i = \theta^i r \qquad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

Désignons par u^a $(a = 1, 2, \ldots, n-1)$ un système de coordonnées locales sur la sphère. En coordonnées polaires géodésiques (u^a, r), l'élément linéaire de V_n est de la forme.

$$ds^2 = dr^2 + \gamma_{ab}(r, u)\, du^a\, du^b.$$

Supposons maintenant V_n harmonique en m_0, alors d'après [1].

$$\Delta_2 r = \frac{\partial}{\partial r}\log\sqrt{\gamma} = h(\Omega) = \Phi(r).$$

Traduisons ceci dans le système de coordonnées normales (x^i) de discriminant g :

$$\log\sqrt{g} = H(\Omega) + K_0(x^i), \tag{2}$$

$K_0(x^i)$ est une fonction homogène de degré 0 par rapport aux x^i et $H(\Omega)$ est *régulière pour* $\Omega = 0$. Il s'ensuit, si l'on écrit (2) pour $\Omega = 0$:

$$\log\sqrt{g_0} = K_0(x^i)$$

où $g_0 = |g_{ij}|_0$ est la valeur de g au point m_0.

---

(1) *Voir* A. Lichnerowicz, *Bull. Soc. Math. France*, 72, 1944, p. 1-23; *Conférence au colloque de Louvain*, 1953 (sous presse).

(2) Hadamard, *Leçons sur le problème de Cauchy*, Gauthier-Villars, Paris, 1932.

Finalement :

$$\log \frac{\sqrt{g}}{\sqrt{g_0}} = \mathrm{H}(\Omega),$$

g n'est donc fonction que de Ω. Inversement si g dépend seulement de Ω, $\Delta_2\Omega$ n'est fonction que de Ω et l'espace est harmonique en m_0.

Théorème 1. — *Pour qu'une variété riemannienne de classe C^∞, à métrique définie positive soit harmonique en un point m_0, il faut et il suffit que, pour tout système de coordonnées normales d'origine m_0, le discriminant ne dépende que de la distance géodésique r de m_0 au point courant m.*

2. Soit V_n une variété riemannienne, de dimension n, de classe C^∞, à métrique définie positive, telle que par tout point m_0 appartenant à la variété, le groupe des isométries locales laissant m_0 invariant soit transitif par rapport aux directions issues de m_0.

Soient θ et θ' deux vecteurs unitaires tangents en m_0 à V_n, m et m' les points d'intersection avec la sphère de centre m_0 et de rayon r des géodésiques tangentes en m_0 respectivement à θ et θ'; elle amène m en m'. L'hypothèse précédente est donc équivalente à la suivante : il existe une isométrie locale laissant m_0 invariant et transformant un point m de la sphère géodésique de centre m_0 et de rayon r en un point quelconque m' de cette même sphère.

Choisissons en m_0 un repère orthogonal. Notons x^i les coordonnées normales de m par rapport à ce repère, x'^i celles de m'. La transformation de m en m' s'écrit : $x^j = a^j_{i'} x'^{i'}$. Elle est telle que les longueurs m_0m et m_0m' sont égales donc

$$2\Omega = \sum_{i=1}^{n} (x^i)^2 = \sum_{j'=1}^{n} (x'^{j'})^2,$$

ce qui entraîne dét. $|a_{i'}|^2 = 1$. Écrivons de plus que c'est une isométrie :

$$ds^2 = g_{ij}(m)\, dx^i\, dx^j = g_{ij}(m')\, dx'^{i'}\, dx'^{j'},$$

alors

$$g_{kl}(m') = a^i_{k'} a^j_{l'} g_{ij}, \qquad \text{d'où} \qquad g(m') = g(m);$$

$g(m)$ étant le discriminant de la métrique au point m.

$g(m) = g(\Omega, \theta)$ a donc la même valeur quel que soit θ pour une valeur arbitrairement fixée de Ω; g ne dépend que de Ω.

D'où, d'après le théorème 1, la variété V_n est harmonique en tout point m_0 c'est-à-dire complètement harmonique

Théorème 2 ([3]). — *Si une variété riemannienne V_n de classe C^∞, à métrique définie positive est telle que, pour tout point m_0 lui appartenant, le groupe des*

([3]) Une propriété analogue a été établie par M. T. J. Willmore, avec des hypothèses globales, T. J. Willmore, *Colloque international de Strasbourg*, 1953 (sous presse).

isométries locales laissant m_0 invariant soit transitif par rapport aux directions issues de m_0, cette variété est complètement harmonique.

Si le groupe connexe d'isotropie locale de V_n agit transitivement et effectivement sur la sphère de dimension $(n-1)$ et est différent de $SO(n)$, on obtient un espace complètement harmonique qui n'est pas localement à courbure constante.

Je reviendrai ultérieurement sur le cas des espaces à métrique indéfinie.

CINÉMATIQUE. — *Rotations inverses, ou différentielles, par interférence de mouvements sinusoïdaux.* Note de M. **Francis Myard**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'Auteur montre comment, *sans engrenages*, obtenir l'inversion des mouvements rotatifs, ou leur demi-vitesse; et, d'une façon générale, des différentiels mécaniques satisfaisant au cas particulier : $(w-u)/(w'-u) = -1$ de la relation de Willis.

Imaginons dans le plan oxy, et orientées parallèlement à ox deux sinusoïdes identiques S_1, S_2, d'amplitude a.

Et supposons qu'à l'instant originel t_0 elles soient placées en phase par rapport à l'axe oy; la première ayant pour équation

$$y = m + a\cos x,$$

et la seconde

$$y = n + a\cos x.$$

Donnons alors à S_1, par exemple, la vitesse de translation $+w$; et, simultanément, à S_2 la vitesse de translation $-w$; ces « vecteurs-vitesse » instantanés w, étant parallèles à ox.

On voit que, dans un tel mouvement, les points successifs A_1 d'intersection de S_1 avec oy auront pour ordonnées successives

$$y_1 = m + a\cos wt;$$

tandis que, d'une façon concomitante, les points A_2 (intersections successives de S_2 avec oy) auront pour ordonnées

$$y_2 = n + a\cos(-wt), \qquad \text{D'où} \quad y_1 - y_2 = A_1A_2 = (m-n) = \text{const.}$$

(Résultat qui, d'ailleurs, est visible géométriqnement.)

Dès lors, on comprend que le tronçon de droite A_1A_2, de longueur constante, va être animé, le long de oy, de translations rectilignes alternatives, à loi sinusoïdale d'amplitude a.

Si donc, on produit, par un *phénomène de rotation approprié* autour d'un axe géométrique T, et dans un sens ou l'autre, la sinusoïde mobile S_1; et qu'on utilise un semblable phénomène, autour de ce même axe T, pour obtenir la sinusoïde mobile S_2, on comprend, aussitôt, qu'en liant, en position correcte

ces deux sinusoïdes par un tronçon rectiligne glissant de longueur invariable, et assujetti à se déplacer suivant *oy*, on les *rendra interférentes*; action se traduisant (dans les régions de réversibilité) par les rotations inverses et homocinétiques autour de l'axe commun T des deux éléments générateurs de chaque sinusoïde S_1 et S_2 (tandis que le passage des points-morts peut être résolu en doublant, avec un décalage angulaire opportun, le dispositif de conjonction dont il vient d'être question).

La création de chaque sinusoïde par le fait de mouvements tournants autour d'un axe commun T est possible de plusieurs manières. En voici deux : 1° Emploi d'un plan oblique P à inclinaison constante par rapport à T, et tournant autour de cet axe; alors que ce plan P coupe un axe fixe *oy* parallèle à T. Il est facile de voir, qu'en ces conditions, le point mobile d'intersection entre P et *oy* est mû sinusoïdalement en fonction des rotations autour de T. 2° Emploi d'un excentrique à cadre.

Dans le premier cas, les deux sinusoïdes interférentes et à déplacements inverses procèdent comme étant, chacune, enroulées sur un cylindre de révolution d'axe commun T et tangent au plan *oxy* (l'axe *oy* étant, donc, parallèle à T). Tandis que, dans le second cas, elles apparaissent comme naissant dans un même plan normal à T et qui est le plan *oxy* (l'axe *oy* rencontrant T est donc, cette fois, perpendiculaire à T autour duquel s'exercent les deux rotations de sens contraires). Et, ici, le tronçon rectiligne de liaison interférentielle est de longueur nulle (car, on le conçoit, il se réduit à un point).

Complémentairement à un petit appareil illustrant la première d'entre elles, l'Auteur a réalisé l'étude complète et constructible de ces deux solutions qui, conduisent ainsi, chacune, à un inverseur mécanique *sans engrenages*. Mais la première lui paraît tout particulièrement susceptible de donner une machine destinée aux transmissions de couples élevés (contacts s'opérant par larges surfaces relatives; mouvements louvoyants aux endroits transmetteurs de puissance; équilibrage mathématique des réactions axiales à l'intérieur même de la matière).

A remarquer que de tels mécanismes constituent, également, des différentiels sans engrenages, car l'élément médian qui porte les tronçons de droites à glissements alternatifs peut être, lui aussi, en rotation autour de l'axe commun T. Entre autre, si la rotation d'un des deux éléments générateurs de sinusoïdes est nulle, l'autre élément conjugué aura la vitesse double de celle donnée à l'élément rotatif médian.

Cette conception des différentiels sans engrenages s'ajoute à celle que, dans un autre domaine (l'hydraulique), représente le « Principe de similitude hydro-mécanique » décelé, naguère [1], par l'Auteur de la présente Note.

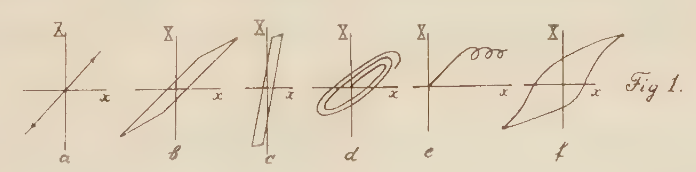
---

[1] Voir *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 714.

ÉLASTICITÉ. — *Propagation des ondes dans un milieu élastiquement imparfait.* Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. René Thiry.

Deux causes provoquant le changement de la forme d'une onde : 1° dispersion bien connue et 2° *élasticité imparfaite* (§ 2). Une méthode approximative pour déterminer ce changement (§ 2) et la courbe d'extinction (§ 3). Les domaines d'absorption totale et partielle déterminés directement en partant de la correspondance entre les tenseurs des tensions et déformations (§ 3).

1. La notion d'élasticité imparfaite englobe divers phénomènes : écoulement plastique, déformation irréversible, relaxation, hystérésis, « hérédité », etc. Du point de vue purement mathématique cette notion s'introduit dès le moment où la correspondance entre X_{ij} (tenseur des tensions) et x_{ij} (tenseur des déformations) cesse d'être biunivoque. Laissons de côté les phénomènes purement plastiques, dont la théorie est assez développée, et pour lesquels la correspondance (A) : (X_{ij}, x_{ij}) dégénère et doit être remplacée par exemple par une correspondance (B) : (X_{ij}, dx_{ij}/dt). L'objet de nos considérations sera donc *le domaine des phénomènes où la correspondance* (A) *sans être encore dégénérée du type* (B), *n'est plus univoque.* Ce domaine est vaste et important; durant le dernier siècle plusieurs modes de description mathématique en ont été proposé; on a introduit dans (A) : l'intégrale de X_{ij} (C. Maxwell), des fonctions de cette intégrale [M. Brillouin ([1])], les « Errinerungsfunktionen » de Boltzmann (1876), appliquées aussi par V. Volterra ([2]) (notion de l'hérédité), les fonctionnelles les plus générales ([2]) (V. Volterra), les itérations (M. Matschinski, 1939), etc. Plus ou moins en accord avec la réalité, toutes ces formes exigent un appareil mathématique compliqué; et c'est un fait qu'aucune d'elles (sauf la relaxation maxwellienne, mais qui décrit un phénomène trop spécial) n'a trouvé le chemin des applications. Il serait donc intéressant de chercher directement à partir de (A), en vue de telle ou telle application (ondes de choc, ondes sismiques, etc.) des formules simples, mais quoique approximatives.



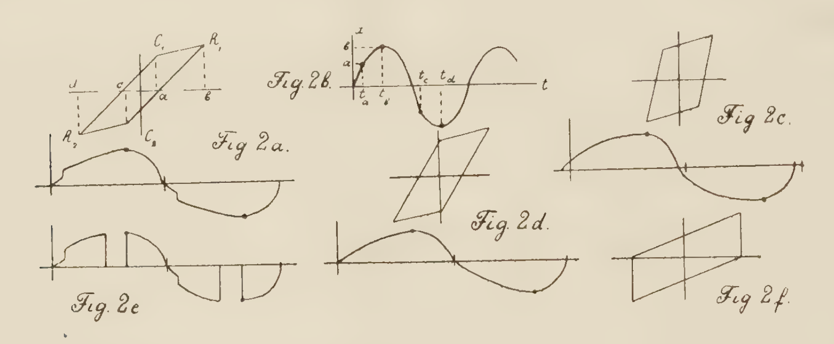
2. Les formes de (A) pour les corps élastiquement imparfaits étant infiniment variées (*fig.* 1), prenons la représentation très répandue de la figure 2*a*.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

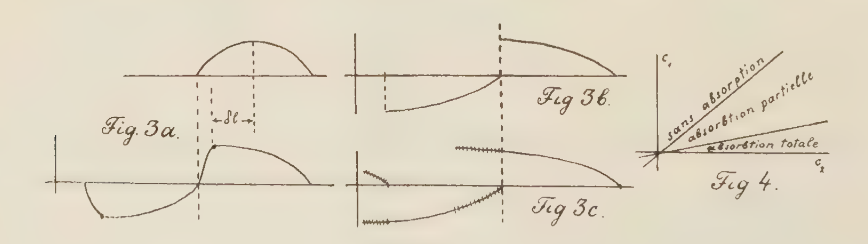
([1]) *Ann. phys. chim.*, nos 13, 14, 15, 1898; Bouasse, *Ann. Toul.*, 7, 1905, p. 383.

([2]) *Équations intégrales et intégrodifférentielles*, Paris, Gauthier-Villars, 1913; *Théorie des fonctionnelles*, Paris, Gauthier-Villars, 1936.

qui remplacera approximativement toutes les variétés de la figure 1. Aux points R_1 et R_2, points de retour, la courbe réelle forme nécessairement des angles. Au contraire, les angles C_1 et C_2 ne sont qu'une approximation; en réalité la dérivée est continue sur la courbe (A). Aux segments C_1R_1 et C_2R_2 d'une part et aux segments R_1C_2 et R_2C_1 de l'autre (*fig.* 2*a*), on peut attacher respectivement deux valeurs différentes du module de Hooke : E_1 et E_2, auxquelles correspond deux vitesses momentanées de propagation : c_1 et c_2 ($c_2 > c_1$). Soit $\Delta c = c_2 - c_1$. Représentons une vibration (ou une onde) par la figure 2*b*



et admettons donc que les parties *ab* et *cd* d'une part et les parties *bc* et *da* de l'autre se propagent respectivement avec ces vitesses. La forme de l'onde sera changée et la vitesse moyenne sera (D): $\bar{c} = [\Delta T c_1 + (T - \Delta T) c_2] : T$, où T est la période et où nous posons, pour simplifier, $\Delta T = t_b - t_\alpha + t_d - t_c$. Il faut souligner que la vitesse moyenne pondérée $\bar{c}$ [de (D)] ne satisfait pas à l'inégalité bien connue pour une moyenne arithmétique : $\Delta c < 2 c_{\text{arith}}$. Ainsi on voit que les changements de la forme de l'onde peuvent être provoqués non seulement par l'effet bien connu de dispersion — vitesse dépendant des fréquences — mais aussi par un effet provenant de la vitesse différente des parties *ab*, etc. — vitesse dépendant des amplitudes — (*fig.* 2*a*, *c*, *d* et *f*). Dans ces figures, on voit quatre types de cycles (A) et les « déformations » correspondantes de l'onde. En réalité, on trouve des formes du genre de la figure 2*e*, mais vu la remarque faite plus haut, on élimine facilement les discontinuités.



3. Cependant les « déformations » de l'onde provoquées par cette nouvelle cause, sont, contrairement aux « déformations » dues à la dispersion, irréversibles. Elles ne s'arrêtent pas aux formes de la figure 2, mais se développent de

plus en plus (*fig.* 3*a*, *b*), jusqu'à un moment (*fig.* 3*c*), où la partie retardée commence à coïncider localement avec la partie avancée de la période suivante; ces parties se neutralisent l'une l'autre totalement (cas I) ou partiellement (cas II). Le retard du maximum pour une seule période (*fig.* 3*a*) est égal à : $\delta l = T\Delta c = \mathcal{L}\Delta c : \bar{c}$ d'où la valeur relative $\delta l : \mathcal{L} = \Delta c : \bar{c}$.

Le retard relatif pour n périodes sera : $n(\Delta c : \bar{c})$. Quand ce retard atteindra la moitié de la période, l'onde sera (cas I) plus ou moins éteinte [ou bien (cas II), réduite de l'amplitude A_0 à A_p pour laquelle le milieu se comporte comme élastiquement parfait]. Ce phénomène aura lieu approximativement à la distance (E) $x_e = \bar{c}\,\mathcal{L} : (2\Delta c)$. La courbe d'extinction sera dans ce cas « linéaire », mais on peut l'assimiler, pour comparer aux résultats habituels, à une courbe exponentielle. Pour cela (cas I) supposons par exemple que nous négligeons les amplitudes relatives inférieures à 2 % (on pourrait fixer n'importe quel autre nombre). Avec la loi exponentielle d'extinction on aura $\alpha = \ln 50 : x_e \simeq 4 : x_e$. En comparant avec (E), on trouve (F) : $\alpha = 8\Delta c : (T\bar{c}^2)$. La figure 4 donne les résultats essentiels de ce calcul simple : *a*. $c_2 = c_1$ cas sans absorption; *b*. $\mathrm{cr} > c_2 > c_1$ absorption partielle; *c*. $c_2 > \mathrm{cr} \simeq c_1(T + \Delta T) : \Delta T$ absorption totale. Les figures 1*a*, 1*b* et 1*c* représentent les cycles correspondants. Pour le cas II au lieu de (F) on a $\alpha = 2\Delta c \ln(A_0 : A_p) : (Tc^2)$ etc.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Interprétation des variations de la résilience d'un métal en fonction de la température.* Note (*) de M. **Marcel Prot**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans une Note récente [1] les auteurs ont, en conclusion, exprimé l'hypothèse que l'aspect caractéristique des variations observées dans ce domaine pourrait être dû à l'existence du palier de déformation plastique qui marque, pour les aciers doux, la fin du domaine élastique.

Nous pensons qu'une interprétation différente, à la fois plus précise et plus complète, peut être donnée des phénomènes observés.

On sait que l'énergie de rupture des métaux ductiles, tels que les aciers de construction ordinaires, correspond à l'ensemble de deux groupes de phénomènes bien distincts : des glissements et des décohésions. La part de l'énergie de rupture absorbée par les décohésions est généralement petite car si, dans la décohésion, les forces en jeu sont grandes leurs parcours est très petit; par contre, la part de l'énergie de rupture correspondant aux glissements est importante car si les forces en jeu sont relativement faibles au regard des forces de décohésion leurs parcours sont d'un ordre

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) J. Ulmo, F. Bastenaire et R. Borione, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 59.

de grandeur très supérieur. Les glissements se terminent évidemment par des décohésions, après une plastification qui donne à une partie de l'éprouvette une structure fibreuse.

On peut penser que les déformations plastiques d'un métal, qui résultent essentiellement de glissements, sont des déformations visqueuses. Or les viscosités, d'une manière générale, croissent lorsque la température s'abaisse; la résilience doit donc croître lorsque — *dans certaines limites* — la température décroît et réciproquement. C'est ce que les auteurs précités auraient sans doute mis en évidence s'ils avaient prolongé leurs expériences pour des températures supérieures à 50°.

La consommation d'énergie correspondant à une déformation visqueuse croît, par ailleurs, lorsque la vitesse de déformation augmente et si, dans les essais de résilience, on faisait varier la vitesse d'impact du mouton on obtiendrait vraisemblablement des résultats analogues à ceux qui résultent d'une variation de température.

Mesnager a montré, il y a plus de 40 ans [2], que si l'on trace le diagramme classique : contraintes-déformations correspondant à un essai de traction simple on obtient, pour une même déformation, une contrainte d'autant plus élevée que la vitesse de mise en charge est plus grande.

C'est donc dire que tout se passe comme si le métal accusait une courbe intrinsèque d'autant plus ouverte que la température est plus basse et la vitesse de déformation plus grande; c'est dire encore que ce métal présente, dans de telles conditions, une fragilité accrue.

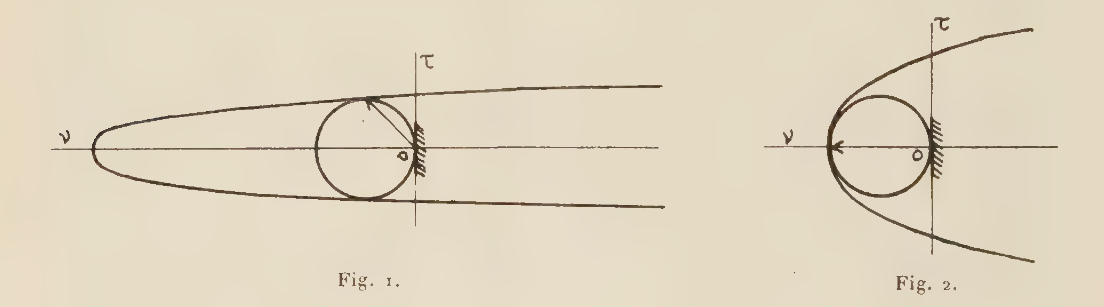


Fig. 1. Fig. 2.

Il importe alors de remarquer que si la courbe intrinsèque devient plus ouverte, un même champ de contraintes de traction simple pourra conduire à une rupture par décohésion (*fig.* 2) provoquée par des contraintes normales, au lieu de conduire à des glissements dus à des contraintes inclinées sur la facette (*fig.* 1).

On est ainsi conduit à penser que lorsqu'une éprouvette est l'objet

---

[2] *Cours de Matériaux de Construction. Cours autographié de l'École Nationale des Ponts et Chaussées*, Paris, 1909, p. 52.

d'une rupture dans une région où elle est, approximativement, soumise à un champ de contraintes de traction simple (ce qui est le cas d'une éprouvette fléchie) l'énergie de rupture passera par un maximum pour une certaine température de part et d'autre de laquelle elle sera moindre. Il en serait vraisemblablement de même si l'on considérait l'énergie de rupture due à une vitesse d'impact variable.

La chute rapide de résilience observée au voisinage de la température dite « de transition », dans une zone où les mesures sont particulièrement dispersées, paraît correspondre au passage progressif du cas de la figure 1 au cas de la figure 2. Cette interprétation est en accord avec les observations des auteurs précités relativement à la proportion des fibres rompues après glissements (cassure à nerf) et des fibres rompues par décohésion pure (cassure à grain).

Les considérations qui précèdent paraissent offrir une explication aisée des ruptures présentées parfois par des constructions soudées et qui sont dites « ruptures fragiles ». Cette explication fait l'objet d'une autre publication.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Influence de l'adsorption des gaz sur la résistance mécanique d'un fil métallique.* Note de MM. **Hubert Forestier** et **Auguste Clauss**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les auteurs mettent en évidence une variation de la charge de rupture à la traction de fils fins suivant la nature du gaz en présence. Cet effet paraît bien confirmer l'influence de l'adsorption des gaz sur la stabilité du réseau cristallin superficiel.

L'influence de l'adsorption des gaz sur la stabilité du réseau cristallin superficiel d'un solide a été précédemment mise en évidence dans le cas des vitesses de réactions entre solides (1), ou au cours de modifications de structures comme les transformations polymorphiques (2), la fusion (3), la recristallisation (4), tous phénomènes liés à un accroissement d'agitation thermique du réseau cristallin; il nous a paru intéressant d'étendre cette étude à un processus faisant appel directement aux forces de liaisons entre atomes dans le réseau, comme la résistance à la rupture, à température constante. Au cours de ce travail, nous étudions l'influence des gaz adsorbés sur la charge de rupture à la traction de fils métalliques, suffisamment fins pour que cet effet de surface puisse apparaître avec netteté.

---

(1) H. Forestier et J.-P. Kiehl, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 47.

(2) H. Forestier et J.-P. Kiehl, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 2288.

(3) H. Forestier et J. Maurer, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1664.

(4) P. Stahl et H. Forestier, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 166.

Pour effectuer ces mesures, nous avons été conduits à construire un appareil de traction simple nous permettant, en particulier, d'opérer sous un vide élevé ou dans un gaz déterminé (*voir* schéma). Cet appareil ne nous permet pas, toutefois, d'enregistrer le diagramme effort-traction comme la micromachine de P. Chevenard. Son principe repose sur la mesure de l'allongement d'un

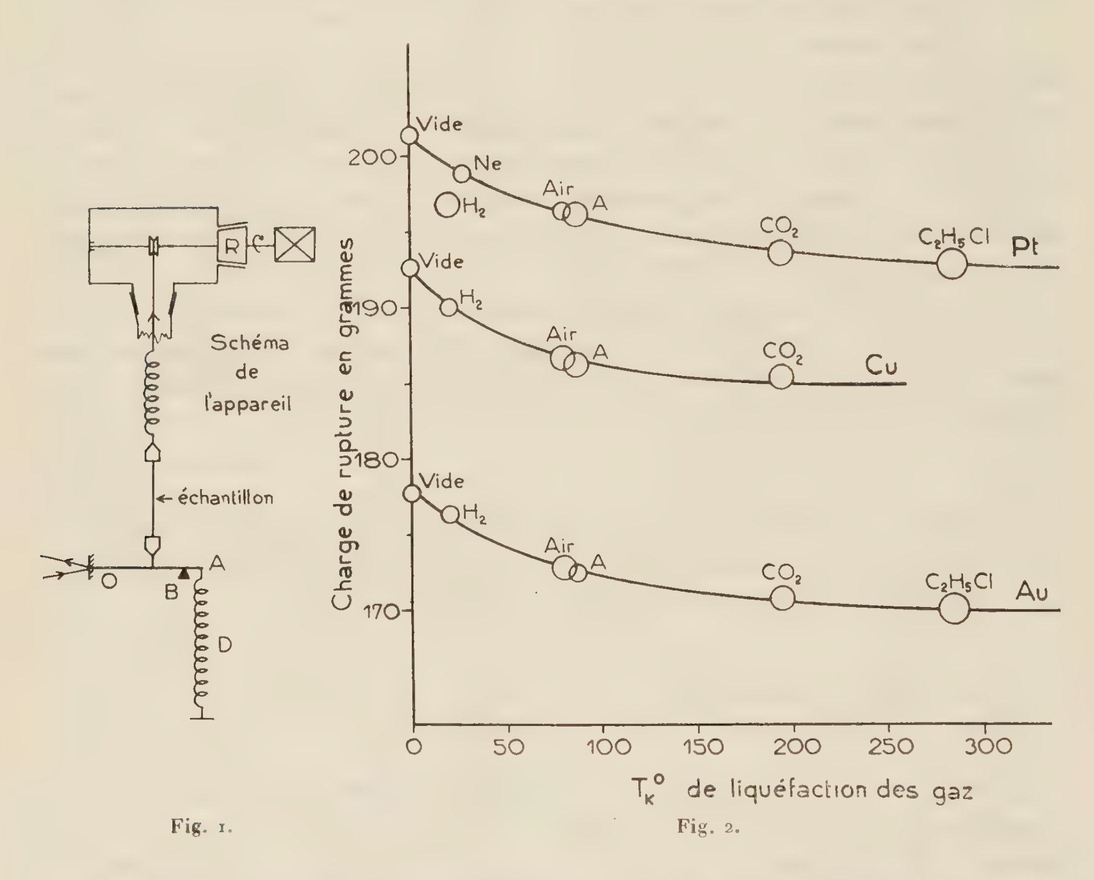


Fig. 1. Fig. 2.

ressort dynamométrique, D à l'aide d'un système optique amplificateur. Celui-ci consiste en un levier OA portant un petit miroir sur son axe de rotation O. Une butée réglable B maintient le ressort D sous un allongement initial constant et permet de repérer le point de départ du spot dont on note le déplacement sur une règle graduée. Le fil étudié, pris entre deux mors, est relié d'une part au levier OA, d'autre part à l'organe de traction par l'intermédiaire d'un ressort, qui régularise la force appliquée; la traction s'effectue au moyen d'un fil beaucoup plus résistant qui s'enroule sur l'axe d'un rodage graissé, entraîné par un moteur électrique à vitesse constante. L'ensemble est placé dans un appareillage en verre permettant de travailler sous un vide de 5.10^{-6} mm Hg. Un étalonnage préalable du ressort D donne les charges en fonction du déplacement du spot. La précision de la méthode est de $2\,^0/_{00}$.

Les essais ont été effectués avec des fils d'or, de platine et de cuivre de

0,10 mm de diamètre. Ces fils, d'une longueur constante de 40 mm, sont dégazés *in situ* par effet Joule dans un vide de 10^{-5} mm Hg pendant 10 mn à des températures d'environ 450° C pour l'or et le cuivre, 800° C pour le platine, puis refroidis à température ambiante dans le même vide. On introduit ensuite le gaz soigneusement desséché et purifié.

Les mesures ont été faites dans des atmosphères de H_2, Ne, Air, A, CO_2, C_2H_5Cl et dans un vide de 10^{-5} mm Hg.

Les résultats obtenus sont résumés dans le graphique ci-après et conduisent aux conclusions suivantes :

1° La charge de rupture à la traction de fils fins varie selon la nature du gaz adsorbé.

2° Pour un même métal, la diminution de la charge de rupture est une fonction décroissante régulière de la température de liquéfaction du gaz en présence, donc du pourcentage de gaz adsorbé.

Dans le cas du platine, on constate une anomalie pour l'hydrogène. Cette anomalie peut être imputée à la diffusion de l'hydrogène dans le platine dont la résistance mécanique se trouve anormalement abaissée.

La forme des courbes est analogue à celles qui ont été précédemment obtenues dans le cas des phénomènes de transformations, fusion, recristallisation.

Cet effet, en plein accord avec les phénomènes précédemment cités ([5]), paraît confirmer d'une manière directe notre hypothèse sur le relâchement des liaisons du réseau cristallin superficiel, sous l'influence des gaz adsorbés.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les singularités des écoulements plans permanents des liquides en milieux poreux.* Note de MM. **Julien Kravtchenko**, **Gaston Sauvage de Saint-Marc** et **Mladen Boreli**, présentée par M. Henri Villat.

Dans le plan $z = x + iy$ dont l'axe Oy est orienté suivant la verticale ascendante, considérons un écoulement plan, permanent, à potentiel $f(z) = \varphi + i\psi$, d'un liquide pesant en milieux poreux, caractérisé par sa constante de Darcy. On notera : D, le domaine simplement connexe de l'écoulement; Γ la frontière de D, qu'on suppose constituée par une ligne polygonale, ouverte, simple, γ et par un arc de courbe C, ligne libre de l'écoulement. Nous admettrons qu'un côté quelconque de γ est : soit une ligne de courant, soit une équipotentielle; soit une surface de suintement. Soit alors $\zeta = \zeta(z)$, la fonction holomorphe dans D, réalisant la représentation conforme de D sur le demi-plan $\Delta : \eta > 0$, du plan $\zeta = \xi + i\eta$. Posons $F(\zeta) = df/d\zeta$; $Z(\zeta) = dz/d\zeta$. Les hypothèses faites

([5]) *Loc. cit.*

entraînent que le long de l'image dans Δ d'un côté quelconque du polygone Γ, F et Z vérifient simultanément les deux conditions frontières :

$$(1)\qquad \begin{cases} I_{mag}(k\mathrm{F}+l\mathrm{Z})=0; \\ I_{mag}(m\mathrm{F}+n\mathrm{Z})=0; \end{cases} \qquad kn-lm\neq 0;$$

où k, l, m, n, sont des constantes complexes données et qui varient d'un côté de Γ à l'autre, en général. Il en résulte qu'au point image, dans Δ, d'un sommet de Γ, F et Z présentent des singularités dont nous nous proposons de déterminer la nature [problème (A)]. (A) une fois résolu, la solution du problème déterminé correspondant s'en trouve, comme on sait, beaucoup avancée — que l'on utilise une méthode d'approximation ou une méthode analogique expérimentale. C'est dire l'importance de (A) au point de vue de l'art de l'ingénieur. Or la question ne semble avoir été étudiée systématiquement que dans les travaux récents dont on trouvera la bibliographie dans P. K. (1). Il est vrai que la solution en est banale dans les cas nombreux où Γ — ou son image dans le plan f — est connue dans le voisinage de la singularité. Toutefois, ce raisonnement est en défaut lorsque, par exemple, le point singulier considéré est commun à une ligne de suintement et à une ligne libre.

Notre apport à la théorie est d'ailleurs modeste ; nous ne faisons que simplifier les raisonnements de P. K. au point de les rendre entièrement élémentaires et ajouter une remarque quasi évidente, mais utile. Seul l'intérêt technique — qui est considérable — du problème (A) nous a paru justifier la publication de remarques aussi simples.

Soit $\zeta=0$ la singularité à étudier. Nous affecterons de l'indice 1 (ou 2) les constantes de (1) relatives à l'intervalle $\eta=0$, $a\leq\xi\leq 0$ (ou $0\leq\xi\leq b$), a et b étant des constantes réelles. Il est immédiat que F et Z sont holomorphes à l'intérieur de ces intervalles. On démontre ensuite élémentairement que

$$(2)\qquad \mathrm{F}=\mathrm{C}_1\mathrm{U}_1+\mathrm{C}_2\mathrm{U}_2; \qquad \mathrm{Z}=\mathrm{C}_3\mathrm{U}_1+\mathrm{C}_4\mathrm{U}_2,$$

où $\mathrm{U}_1(\zeta)=\zeta^{\alpha_1}u_1(\zeta)$, $\mathrm{U}_2(\zeta)=\zeta^{\alpha_2}u_2(\zeta)$; α_1 et α_2 sont des constantes réelles — que nous supposerons d'abord distinctes — ; u_1 et u_2 sont des fonctions holomorphes à l'origine, telles que $u_1(0)=u_2(0)=1$ et les C_i sont des constantes complexes ($i=1, 2, 3, 4$). Les α et les C sont *a priori* inconnues. Posons

$$k_j=\rho_{j1}e^{i\pi\gamma_{j1}}; \qquad l_j=\rho_{j2}e^{i\pi\gamma_{j2}}; \qquad m_j=\rho_{j3}e^{i\pi\gamma_{j3}}; \qquad n_j=\rho_{j4}e^{i\pi\gamma_{j4}} \quad (j=1, 2);$$

$$\mathrm{C}_i=\mathrm{R}_i e^{i\pi\Phi_i} \qquad (i=1, 2, 3, 4).$$

(1) Nous désignons par ces initiales les références au grand traité de Poloubarinova-Kotchina, *Théorie du mouvement des eaux souterraines*, Moscou, 1952, 676 pages. *Cf.* spécialement le chapitre VII, p. 304-326.

D'après (1) et (2), on aura

$$(3)\quad \begin{cases} \rho_{11}R_1\sin[\pi(\alpha_1+\gamma_{11}+\Phi_1)]+\rho_{12}R_3\sin[\pi(\alpha_1+\gamma_{12}+\Phi_3)]=0,\\ \rho_{13}R_1\sin[\pi(\alpha_1+\gamma_{13}+\Phi_1)]+\rho_{14}R_3\sin[\pi(\alpha_1+\gamma_{14}+\Phi_3)]=0,\\ \rho_{21}R_1\sin[\pi(\gamma_{21}+\Phi_1)]\qquad+\rho_{22}R_3\sin[\pi(\gamma_{22}+\Phi_3)]=0,\\ \rho_{23}R_1\sin[\pi(\gamma_{23}+\Phi_1)]\qquad+\rho_{24}R_3\sin[\pi(\gamma_{24}+\Phi_3)]=0,\end{cases}$$

En remplaçant dans ce système α_1, R_1, R_3, Φ_1, Φ_3 par α_2, R_2, R_4, Φ_2, Φ_4 respectivement, on obtient l'ensemble des conditions vérifiées par ces cinq derniers paramètres, de sorte qu'en éliminant les R_i et les Φ_i entre les équations (3) on forme l'équation (E) aux exposants caractéristiques α_j. Les racines n'en sont définies qu'à un entier près; mais l'examen du plan z permet de lever aisément cette indétermination; si (E) admet une racine double, on fera dans (2) : $U_2=u_2\log\zeta$. Il est aisé de former le système (3) correspondant. Dans tous les cas, (3) donne ensuite Φ_1, Φ_3 et le rapport R_1/R_3.

Ceci fait, (2) permet, par exemple, de calculer la courbure de la ligne libre C au point où elle se raccorde avec une ligne de suintement, on peut aussi suivre le processus du brusque changement de la singularité; α_i, passe de la valeur α_0 à α_0+1. L'ensemble des calculs intéressant les cas pratiques sera publié ailleurs. Notons que P. K. se préoccupe essentiellement de la détermination des α_j, ce qui est d'ailleurs le point essentiel; l'étude de la ligne libre en un point singulier est laissée de côté.

L'extension au cas où γ serait un polygone mixtiligne formé d'arcs de courbes régulières, est aisée.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Superquantification de notre récent schéma* (¹). Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

On propose une interprétation de la fonction de répartition invariable de la représentation de Heisenberg (²). Remarques sur le cas d'un champ imposé admettant une ou plusieurs invariances de translation.

Nous avions indiqué (¹) l'existence de solutions orthogonales à la fois au sens 3-dimensionnel classique et à notre nouveau sens 4-dimensionnel. En voici un exemple : l'équation de la particule libre à spin à masse propre complexe admet comme solutions les ondes planes amorties, le 4-vecteur d'amortissement étant colinéaire au 4-vecteur de fréquence. Si de telles solutions forment un système orthogonal au sens classique sur un certain hyperplan du genre espace, elles le feront aussi sur tout hyperplan parallèle. La trans-

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(¹) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 50.

(²) *Phys. Rev.*, **74**, 1948, p. 1441-1455.

formation unitaire de Schwinger ([2]) fournira des solutions de l'équation avec champ imposé jouissant de la même propriété. De tels systèmes de solutions ψ seront orthogonaux au nouveau sens 4-dimensionnel dans tout domaine Ω limité par deux tels hyperplans.

Rappelons qu'en théorie de Schwinger ([2]) la fonction de répartition invariable $\Phi(n)$ de la représentation de Heisenberg vient en coïncidence avec le $\Psi_{\mathcal{E}}(n)$ variable de la représentation d'interaction sur une hypersurface, arbitraire, $\mathcal{E}_0$ du feuilletage, lui-même arbitraire, et que de même chaque onde φ de la représentation de Heisenberg (particule liée à un champ) coïncide en tout point de $\mathcal{E}_0$ avec le ψ homologue de la représentation d'interaction (particule libre).

Développons le $\Phi(n)$ sur les fonctions en aiguilles Φ^{in}, chacune non nulle seulement sur une valeur n du nombre d'occupation de chaque onde φ^i. Comme les opérateurs $\bar{\varphi} a^\lambda \varphi$ et $\bar{\varphi}\varphi$ sont diagonaux dans cette représentation, nous pouvons écrire notre précédente ([1]) formule (1_1) suivant

$$(1)\qquad \left\langle \Phi^n \middle| i \iiint_{\mathcal{E}_2} \bar{\varphi} a^\lambda \varphi \, \delta u_\lambda \middle| \Phi^n \right\rangle - \left\langle \Phi^n \middle| i \iiint_{\mathcal{E}_1} \bar{\varphi} a^\lambda \varphi \, \delta u_\lambda \middle| \Phi^n \right\rangle = 2 k_2 \left\langle \Phi^n \middle| \iiiint_{\Omega} \bar{\varphi} \varphi \, \delta\omega \middle| \Phi^n \right\rangle,$$

ou encore, en appliquant au premier membre la transformation de Schwinger ([2]),

$$(2)\qquad \left\langle \Psi^n \middle| i \iiint_{\mathcal{E}_2} \bar{\psi} a^\lambda \psi \, \delta u_\lambda \middle| \Psi^n \right\rangle - \left\langle \Psi^n \middle| i \iiint_{\mathcal{E}_1} \bar{\psi} a^\lambda \psi \, \delta u_\lambda \middle| \Psi^n \right\rangle = 2 k_2 \left\langle \Phi^n \middle| \iiiint_{\Omega} \bar{\varphi} \varphi \, \delta\omega \middle| \Phi^n \right\rangle,$$

ce qui, après division des trois termes par le nombre d'occupation, bien déterminé n, et multiplication par c s'énonce : *la différence entre la probabilité finale et la probabilité initiale de la valeur n du nombre d'occupation d'une onde de particule libre (représentation d'interaction) égale la probabilité pour que, dans tout l'espace-temps, n particules soient émises (ou absorbées) sur l'onde homologue de particule liée (représentation de Heisenberg).* Au sujet de la normalisation de ces trois probabilités, on se reportera à notre précédente Note ([1]). En représentation de Heisenberg, le point de vue logique semble être de normer à ± 1 chaque intégrale quadruple, c'est-à-dire de considérer le problème d'émission-absorption des particules par le champ. Dans le cas de particules chargées plongées dans le champ photonique, essentiellement non chargé, on devra imposer la condition supplémentaire que les nombres de particules et d'antiparticules émises ou absorbées sur une même solution φ^i soient les mêmes. Ce qui précède constitue une interprétation physique du $\Phi(n)$ invariable de la représentation de Heisenberg, dont le sens était peu clair jusqu'à présent.

La théorie covariante, esquissée dans cette Note et la précédente, échappe à

deux difficultés d'interprétation bien connues de la théorie de la variation des constantes appliquée à ce même problème : 1° dysharmonie entre l'expression *valeur de l'énergie à l'instant t* et la quatrième relation d'incertitude, 2° interdiction de considérer $c_i^*(t)c_i(t)$ comme la probabilité de la valeur $W_i(t)$ de l'énergie, puisque le ψ n'est pas ainsi développé sur les fonctions propres de l'hamiltonien *actuel*.

Dans le cas où le champ imposé est du type 4-potentiel et admet l'invariance de translation dans une direction du genre temps, une très forte dissymétrie de formalisme quantique, celle-ci inévitable, apparaît. Mais cette dissymétrie serait la même en faveur d'une coordonnée d'espace si le champ imposé admettait l'invariance de translation dans une direction du genre espace ; elle provient essentiellement de ce qu'on peut alors séparer la variation ψ dans cette direction λ sous la forme d'un facteur $\exp(ik^\lambda x_\lambda)$ *sans sommation*, et qu'on se trouve ainsi ramené à un problème aux valeurs propres posé dans l'hyperplan tri-dimensionnel perpendiculaire.

Cette réduction peut se poursuivre si d'autres invariances de translation existent, et l'on est finalement ramené à l'équation de la particule libre. En somme, le cas du champ conservatif dans le temps est, en « nouvelle théorie des quanta », semblable à ce qu'il était en théorie relativiste de l'électron de Sommerfeld : là aussi, la covariance relativiste des équations d'évolution contrastait avec la dissymétrie des conditions de quanta, où le rôle de l'espace proprement dit était tout à fait privilégié, mais ceci résulte essentiellement des conditions aux limites du problème. Un cas plus simple encore est celui d'une particule enfermée dans une boîte parfaitement rigide et réfléchissante qui, dans l'Univers, est un « tuyau » indéfini du genre temps : là aussi, la résonance s'établit perpendiculairement au « tuyau », sans aucune intervention de sa dimension longitudinale.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la diffusion élastique d'une particule par un système complexe.* Note de M. **Paul N. Roussopoulos**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous montrons que le choc élastique ([1]) d'une particule contre un système complexe (S), se ramène au problème de la diffusion de cette même particule par un potentiel $V(\vec{r}_0)$, en général complexe, fonction de la seule variable de position de la particule incidente. En première approximation ce potentiel se réduit au « potentiel moyen » déjà utilisé par divers auteurs ([2]), mais sans aucune justification.

Nous savons que le problème de la diffusion d'une particule (variable de

---

([1]) Nous supposons que l'état final possède la même configuration interne (même Φ_α !).

([2]) *Voir* par exemple, N. F. Mott et H. S. W. Massey, *The theory of atomic Collisions*, Oxford, 1933, p. 119.

position par rapport au centre de gravité du système total : $\vec{r}_0$) par un système complexe (S) (variables de position $\vec{r}_i$), se ramène à la solution de l'équation intégrale de Lippmann-Schwinger ([3]),

(1) $$\psi_{am}^{(+)} = \chi_m \varphi_a + (E_a + \varepsilon_m - K - U + i\varepsilon)^{-1} V \psi_{am}^{(+)}$$

ou $V(\vec{r}_0, \vec{r}_i)$ est l'énergie d'interaction de la particule incidente avec le système (S); K l'opérateur d'énergie cinétique de la particule incidente, U l'opérateur d'énergie totale interne de (S). Enfin,

(2) $$K\chi_m(\vec{r}_0) = \varepsilon_m \chi_m(\vec{r}_0), \qquad U\varphi_a(\vec{r}_i) = E_a \varphi_a(\vec{r}_i).$$

Soit R l'espace de variables $\vec{r}_0$, $\vec{r}_i$; f, g, ... des fonctions de carré sommable sur R. Nous pouvons écrire, en supposant le système des $\chi_m \varphi_a$ complet et normé,

(3) $$f = \sum_{\beta, n} \chi_n \varphi_\beta (\chi_n \varphi_\beta, f) \qquad \left[\text{avec } (f, g) = \int f^* g \, d\vec{r}_0 \, d\vec{r}_i\right].$$

A partir de f et g nous définirons une fonction $\langle f, g \rangle$ de $\vec{r}_0$ par l'égalité

(4) $$\langle f, g \rangle = \int f^* g \, d\vec{r}_i.$$

Enfin nous définirons un opérateur P_a, défini dans l'espace des f, g, ... par l'équation

(5) $$P_a f = \varphi_a \langle \varphi_a, f \rangle.$$

En tenant compte des (2) et (3), nous pouvons vérifier les relations opératorielles, presque évidentes,

$$P_a(E_a - U) = (E_a - U)P_a = 0, \qquad P_a K = K P_a, \qquad P_a^2 = P_\alpha.$$

Il en résulte que

(6) $$P_a(E_a + \varepsilon_m - K - U + i\varepsilon) = (\varepsilon_m - K + i\varepsilon)P_\alpha,$$

En multipliant l'équation (6), à gauche par $(\varepsilon_m - K + i\varepsilon)^{-1}$ et à droite par $(E_\alpha + \varepsilon_m - K - U + i\varepsilon)^{-1}$, nous tirons

(7) $$P_a(E_\alpha + \varepsilon_m - K - U + i\varepsilon)^{-1} = (\varepsilon_m - K + i\varepsilon)^{-1} P_\alpha.$$

L'équation (7) va nous permettre de ramener le problème du choc élastique multiple au problème de la diffusion par un potentiel convenable. En effet, l'amplitude de probabilité pour la transition élastique $\alpha m \to \alpha m'$ est ([4]) :

(8) $$f_{\alpha m', \alpha m} = (\chi_{m'} \varphi_a, \psi_{am}^{(+)}) = (\chi_{m'} \varphi_a, P_a \psi_{am}^{(+)}).$$

([3]) Lippmann-Schwinger, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 469.

([4]) M. Gell-Mann et Goldberger, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 398.

(La dernière égalité vient du fait que

$$(\chi_{m'}\varphi_a,\ \mathrm{P}_a\psi_{am}^{(+)}) = (\chi_{m'}\varphi_a,\ \varphi_\alpha\langle\varphi_{a'}\psi_{am}^{(+)}\rangle) = \int \chi_{m'}^{\star}\ \langle\varphi_{a'}\psi_{am}^{(+)}\rangle\ d\vec{r}_0 = (\chi_{m'}\varphi_{a'}\psi_{am}^{(+)}).)$$

Mais (1) avec (7) donne

$$\mathrm{P}_a\psi_{am}^{(+)} = \chi_m \mathrm{P}_a + (\varepsilon_m - \mathrm{K} + i\varepsilon)^{-1}\mathrm{P}_a\mathrm{V}\psi_{am}^{(+)}.$$

Il en résulte que, en posant

(9) $$\omega_{am}^{(+)} = \langle\varphi_a, \psi_{am}^{(+)}\rangle; \qquad v(\vec{r}_0) = \frac{\langle\varphi_a, \mathrm{V}\psi_{am}^{(+)}\rangle}{\langle\varphi_a, \psi_{am}^{(+)}\rangle},$$

d'une part, $\omega_{am}^{(+)}$ vérifie (en tenant compte de la dernière équation), l'équation

(10) $$\omega_{am}^{(+)} = \chi_m + (\varepsilon_m - \mathrm{K} + i\varepsilon)^{-1} v(\vec{r}_0)\,\omega_{am}^{(+)},$$

et d'autre part que

(11) $$f_{\alpha m', \alpha m} = \int \chi_{m'}^{\star}\,\omega_{\alpha m}^{(+)}\, d\vec{r}_0.$$

Enfin d'après le formalisme général de la théorie des collisions, la probabilité de la transition $\alpha m \to \alpha m'$, par unité de temps, sera ([3])

$$\mathrm{W}_{\alpha m', \alpha m} = 2\pi\,\delta(\mathrm{E}_\alpha + \varepsilon_m - \mathrm{E}_\alpha - \varepsilon_{m'})\,|(\chi_m, \varphi_{\alpha'}\mathrm{V}\psi_{\alpha m}^{(+)})|^2 = 2\pi\,\delta(\varepsilon_m - \varepsilon_{m'})\left|\int \chi_{m'}^{\star}\, v(\vec{r}_0)\,\omega_{\alpha m}^{(+)}\, dr_0\right|^2.$$

Nous avons donc ramené le problème du choc élastique à la solution de l'équation intégrale (10), beaucoup plus simple, en supposant une expression approchée pour le potentiel $v(\vec{r}_0)$. En première approximation $(\psi_{\alpha m}^{(+)} \approx \chi_m\varphi_\alpha)$ nous avons

$$v(\vec{r}_0) = \int \varphi_a^{\star}\mathrm{V}\varphi_a\, dr_i,$$

c'est-à-dire le « potentiel moyen ».

HAUTES PRESSIONS. — *Quelques résultats sur la compression de l'eau dans une onde de choc.* Note de MM. **Jean Dapoigny**, **Jean Kieffer**, et **Boris Vodar**, présentée par M. Eugène Darmois.

On a mesuré la densité de l'eau dans une onde de choc intense et la célérité de celle-ci par photographie à l'aide d'un éclair de rayons X. Les résultats sont en accord avec ceux de Schall. La comparaison avec les données récentes de Bridgman montre que la température dans l'onde ne pénètre pas dans la région de solidification possible, mais la précision des déterminations de température reste très insuffisante.

On sait qu'en photographiant une onde de choc à l'aide d'un éclair de rayons X, l'évaluation photométrique du cliché permet la détermination de la densité dans l'onde, l'absorption des rayons X étant une mesure

de cette densité. Les seules données existantes, celles de Schall [1], se rapportant à l'eau, nous avons jugé utile de présenter ici nos premiers résultats qui concernent le même liquide. La méthode expérimentale est analogue; le tube à rayons X est du type Siemens; la vitesse U de l'onde est déterminée par comparaison avec celle d'un cordon détonant étalonné (*fig.* 1); l'eau est contenue dans un cylindre de cellophane placé dans le prolongement d'une charge de penthrite; la durée efficace de l'éclair ne dépasse pas 10^{-7} s. La pression p est calculée par $p=(v_0-v)U^2/v_0^2$, v_0 et v étant les volumes spécifiques devant et derrière le front d'onde.

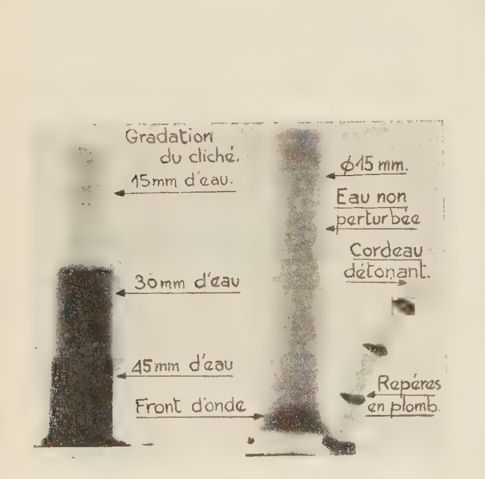


Fig. 1.

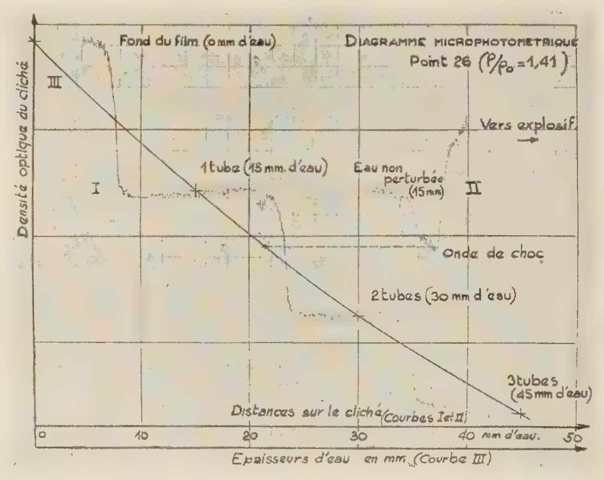


Fig. 2.

Comme diverses causes d'erreurs (diffusion, diffraction, etc.) pouvaient intervenir dans de telles expériences, nous les avons faites en variant les conditions expérimentales : soit la longueur de la charge, soit l'absorption du liquide pour les rayons X; cette absorption a été considérablement modifiée par dissolution d'acétate de plomb en quantité assez faible pour que la compression de l'onde ne soit pas influencée de manière appréciable. La gradation du cliché est faite à l'aide de trois tubes d'eau superposés qu'on voit figure 1; la figure 2 est un exemple de microphotométrie d'un cliché. Les résultats (*fig.* 3) sont en bon accord avec ceux de Schall, notre courbe I étant pratiquement confondue avec la sienne.

La comparaison de ces résultats avec les données de compression « statique » est faite en utilisant les dernières mesures de Bridgman [2] jusqu'à 50 000 kg/cm² (*fig.* 3). On constate l'absence de toute discontinuité de solidification sur notre courbe expérimentale et le fait que le volume dans

---

(1) *Z. ang. Phys.*, 2, n° 6, 1950, p. 252.

(2) *Proc. Amer. Acad.*, 74, 1942, p. 399.

l'onde vers 50 000 kg/cm², pour une température raisonnable, correspond bien mieux à celui du liquide qu'à celui de la glace VII.

Pour un examen plus détaillé de la température dans l'onde de choc et des possibilités éventuelles de solidification ([3]) et ([4]) nous avons tracé un diagramme $v(t)$ (*fig.* 4). La courbe I est construite en portant sur les isobares de Bridgman les volumes mesurés dans l'onde tirés de la figure 3; cette courbe donne ainsi une estimation de la température dans l'onde; elle se trouve située entre celles calculées à partir de l'équation de conservation de l'énergie en supposant la validité d'une équation d'état déterminée

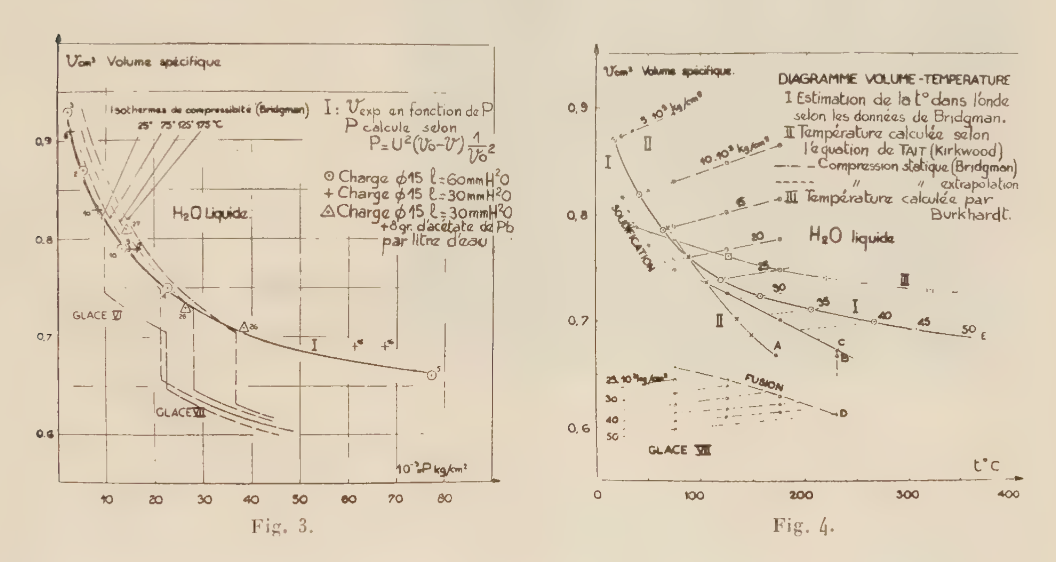


Fig. 3.

Fig. 4.

[équation de Tait pour la courbe II ([4]), du type $p = \mathrm{T}f(v) + \mathrm{K}(v)$ pour la courbe III]. L'incertitude sur la détermination de la température qui ressort de cette comparaison reflète celle du choix d'une équation d'état convenable, mais correspond aussi au faible rôle de la pression cinétique aux densités élevées. Même si cristallographiquement l'eau n'avait pas le temps de se congeler au voisinage du front d'onde, il est intéressant de considérer la possibilité thermodynamique d'un changement d'état. Nos résultats (courbe I des figures 3 et 4) n'indiquent pas d'entrée de l'eau dans des régions de solidification possible; par contre la courbe II de la figure 4 y pénètre nettement; mais même dans ce cas la proportion de solide resterait faible; en effet au liquide seul correspondrait par exemple le point A sur l'isobare 50 000 kg/cm², alors que le point B correspondrait au solide en équilibre avec le liquide; on voit en outre que la solidification partielle aurait augmenté la température de 60°C environ.

([3]) S. Travers, *Mém. Artill. Fr.*, 24, n° 3, 1950, p. 487.

([4]) R. M. Cole, *Underwater Explosions*, Princeton University Press, 1948.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Un analyseur de vibration elliptique pour guide circulaire dans la bande des* 3 cm. Note de MM. **Gaston Raoult** et **Aimé Marcon**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans un guide d'ondes à section circulaire peuvent se propager un grand nombre de modes de vibrations électromagnétiques : celui qui possède la plus grande longueur d'onde de coupure est le mode H_{11}.

En choisissant convenablement le diamètre du tube, on peut s'arranger pour que seul, ce dernier mode puisse se propager, pour la bande des 3 cm (2,9 à 3,3 cm). La longueur d'onde de coupure vaut 3,42 R pour H_{11} et pour H_{01} qui est le plus proche, 2,62 R.

Les équations du champ en coordonnées polaires sont :

$$E_\rho = \frac{E_0 J_1\left(\frac{1,84\rho}{R}\right)}{\frac{1,84\rho}{R}} \sin\theta P, \qquad H_\rho = H_0 J'_1\left(\frac{1,84\rho}{R}\right)\cos\theta P,$$

$$E_\theta = E_0 J'_1\left(\frac{1,84\rho}{R}\right)\cos\theta P, \qquad H_\theta = H_0 \frac{J_1\left(\frac{1,84\rho}{R}\right)}{\frac{1,84\rho}{R}} \sin\theta P,$$

$$E_z = 0; \qquad H_z = H_0\left(\frac{1,84}{R}\right)^2 J_1\left(\frac{1,84\rho}{R}\right)\sin\theta P.$$

J_1 est la fonction de Bessel de première espèce du premier ordre et P est le terme de propagation suivant l'axe des Z.

Les lignes de force du champ électrique sont dans un plan de section principale et ont pour équation :

$$J_1\left(\frac{1,84\rho}{R}\right)\cos\theta = \text{const.}$$

Ces courbes ont une allure d'hyberbole (*fig.* 1).

Pour détecter, nous perçons un très petit trou dans le guide par lequel passera une très petite antenne : cette antenne, reliée à un résonateur muni d'un détecteur à cristal, nous permettra de recueillir un courant i proportionnel au carré du champ électrique E_ρ au voisinage de la paroi, si le champ est faible, ce qui est notre cas.

En se reportant aux équations du champ, on voit que le courant détecté est proportionnel à $\sin^2\theta$. Il y a analogie complète avec l'intensité lumineuse d'une vibration polarisée rectilignement et dont le plan de polarisation fait l'angle θ avec le nicol analyseur.

Les constructions de l'optique sont donc valables, en particulier les construc-

(1) Chaumont, *Thèse*, Paris, Gauthier-Villars, 1914.

tions par la sphère de Poincaré [1]. Le plan de polarisation est le plan perpendiculaire aux lignes de force du champ électrique.

La superposition de deux ondes dont les plans de polarisation font un angle, et déphasées donnera l'équivalent d'une vibration elliptique. Nous nous proposons de réaliser un analyseur du type de Chaumont [1].

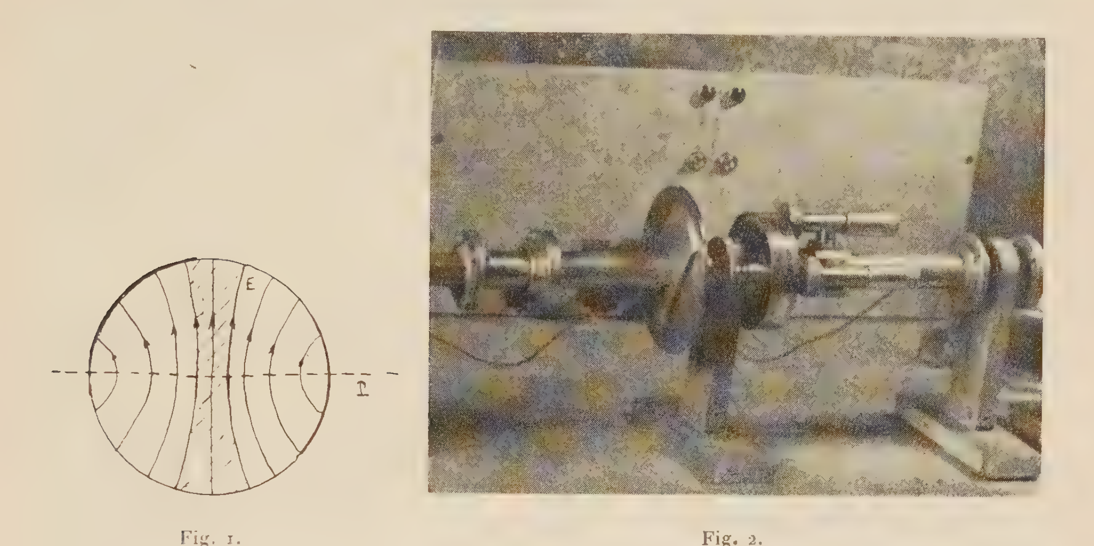


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Onde H_{11}. Champ électrique. P, plan de polarisation.

Fig. 2. — On distingue : *à gauche*, le quart d'onde dont les plaques dépassent du guide; *à droite*, l'analyseur avec ses deux volumes résonnants.

Pour pointer la direction de la vibration ou du grand axe, un seul détecteur n'est pas assez précis, on utilise un dispositif à pénombre [2] formé de deux détecteurs à 90° l'un de l'autre : si b et $-b$ sont les angles que font les antennes avec la bissectrice de leur angle prise comme référence et a l'angle du plan de polarisation avec cette direction, les intensités sont de la forme $k\sin^2(a \not\equiv b)$ et $k\sin^2(a-b)$ la différence est proportionnelle à $\sin 2a \sin 2b$ et elle est maximum quand $2b$ vaut 90°.

La sensibilité est multipliée, toutes choses égales d'ailleurs, par un facteur de l'ordre de 200.

Il nous faut maintenant un quart d'onde. Plusieurs réalisations ont déjà été proposées au M. I. T. [3]. L'expérience montre que l'énergie transportée par la vibration est presque entièrement localisée dans une petite tranche diamétrale perpendiculaire au plan de polarisation. Un obstacle (lame métallique ou diélectrique) mince aura donc une grosse importance lorsqu'il sera dans le plan, et une négligeable, quand il sera perpendiculaire.

---

(2) Soutif-Guicherd et Lambinet, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1460.

(3) *Ragan Microwave Transmission Circuits*, p. 430.

Nous avons utilisé (*fig.* 2) deux lames de cuivre de 2 mm d'épaisseur de façon à introduire un déphasage de 90° entre les deux ondes se propageant suivant leur plan, et perpendiculairement. Ceci a été obtenu par tâtonnement et mesures successifs au banc de mesure.

L'analyseur comporte donc un élément de guide circulaire porteur de deux cercles gradués. Devant, se trouve le quart d'onde qui supporte deux verniers permettant de lire la position de son axe. Derrière se trouve l'analyseur avec ses deux résonateurs, qui porte, lui aussi, deux verniers.

Une mesure se conduit alors de la façon suivante : on remplace le quart d'onde par un élément de guide de mêmes dimensions et l'on repère le grand axe de la vibration avec l'analyseur. On met alors le quart d'onde avec son axe suivant la direction trouvée précédemment, l'angle dont il faut faire tourner l'analyseur donne l'ellipticité.

On peut remarquer, qu'une légère erreur dans la position de l'axe du quart d'onde n'entraîne qu'une erreur du second ordre dans la mesure de l'ellipticité, comme en optique.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur les propriétés d'une onde sinusoïdale doublement modulée en amplitude.* Note de M. **Louis Le Blan**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Dès le début de l'utilisation des techniques radioélectriques pour les télécommunications, il a été proposé d'utiliser, pour transmettre deux informations acoustiques S_1 et S_2, un signal Σ obtenu comme suit. On prend une onde sinusoïdale de fréquence F relativement élevée devant les fréquences figurant aux spectres de S_1 et S_2, dont on tire séparément au moyen de circuits à diode la partie positive O_1 et la partie négative O_2. Ces deux parties sont modulées respectivement par S_1 et S_2, d'où

(1) $$\Sigma = O_1 S_1 + O_2 S_2.$$

Les spectres de O_1 et O_2 couvrent une bande illimitée, et il en est de même du spectre de Σ, qui ne peut être transmis dans de telles conditions. Les diverses propositions trouvées dans la littérature technique ne précisent pas, en général, quelles limitations de bande on peut faire subir à Σ.

Cependant, la structure spectrale de Σ est très voisine de celle d'un « multiplex » à impulsions modulées en amplitude, à deux voies, et il paraît indiqué de pousser l'étude de ce signal dans le cas où les conditions de bande et le choix des fréquences sont ceux d'un « multiplex » à deux voies. Nous avons donné, dans une précédente Note ([1]), quelques propriétés d'un signal de multiplex à deux voies de structure particulière, Σ_0, obtenu en sondant deux informations S_1 et S_2 au moyen d'impulsions alternativement positives et négatives.

([1]) L. Le Blan, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1662.

La similitude des structures spectrales pour Σ et Σ_0 s'accompagne d'une similitude des lois de variation en fonction du temps, qui conduisent, pour ces signaux, à une suite d'alternances positives et négatives, les premières dues essentiellement à S_1, et les secondes à S_2. Nous donnerons donc quelques propriétés de Σ en établissant un parallèle entre Σ et Σ_0.

Désignons par F_0 la frontière supérieure de la bande commune aux deux informations S_1 et S_2, que nous ne supposons plus nécessairement de caractère acoustique. On prendra pour F la fréquence $2F_0$, et dans le but d'établir une formule d'écriture plus simple pour l'analogie entre Σ et Σ_0, on choisira pour l'onde porteuse destinée à engendrer le signal Σ, la fonction $4\cos 4\pi F_0 t$. On a alors

$$(2) \qquad O_1 = \frac{4}{\pi} + 2\cos 4\pi F_0 t + \ldots, \qquad \text{et} \qquad O_2 = -\frac{4}{\pi} + 2\cos 4\pi F_0 t + \ldots,$$

Σ sera obtenu en limitant à $2F_0$ la bande de la somme $O_1 S_1 + O_2 S_2$. On peut alors établir entre Σ et Σ_0 la relation simple qui suit :

$$(3) \qquad \Sigma = \Sigma_0 + \left[\frac{4}{\pi} - 1\right][S_1 - S_2] = \Sigma_0 + 0{,}273\ldots[S_1 - S_2].$$

Cette relation demeure valable même si les bandes couvertes par S_1 et S_2 excèdent l'intervalle (O, F_0), en restant contenues dans l'intervalle $(O, 2F_0)$ cependant. La relation (3) montre que Σ ne possède pas des propriétés aussi simples que celles de Σ_0.

En effet, pour

$$(4) \qquad t = k\frac{T_0}{2}, \qquad \text{avec } k \text{ entier et} \qquad T_0 = \frac{1}{F_0}.$$

on a

$$(5) \qquad \Sigma_0 = S_1 \qquad \text{et} \qquad \Sigma = 1{,}273\ldots S_1 - 0{,}273\ldots S_2$$

et pour

$$(6) \qquad t = \left[k + \frac{1}{2}\right]\frac{T_0}{2},$$

on a

$$(7) \qquad \Sigma_0 = -S_2 \qquad \text{et} \qquad \Sigma = -1{,}273\ldots S_2 + 0{,}273\ldots S_1.$$

Si l'on considère maintenant Σ_0 et Σ dans le cas où S_1 et S_2 sont simultanément des constantes, on voit que Σ_0 et Σ sont tous deux à variation exactement sinusoïdale, à une constante additive près. Mais alors que les crêtes positives de Σ_0 sont égales à S_1 et les crêtes négatives à $-S_2$, les crêtes positives de Σ, comme ses crêtes négatives, sont fonctions à la fois de S_1 et S_2.

Les auteurs, qui ont proposé d'utiliser à l'émission le signal Σ, ont, en général, également proposé comme procédé de réception l'utilisation séparée de la partie positive de Σ, supposée d'après eux, fournir S_1, et de la partie négative, supposée d'après eux, fournir $-S_2$. Or nous avons montré (*loc. cit.*)

que ce procédé de réception, envisagé pour l'utilisation du signal Σ_0, conduisait à des « diaphonies » importantes. L'application du procédé à Σ conduira à des « diaphonies » encore plus importantes, à cause du phénomène de « diaphonie » systématique sur les crêtes affectant le signal Σ, après la limitation de bande à $2F_0$.

Il en résulte que, si la considération du signal Σ présente une valeur historique non négligeable, et peut être utile, au début d'un exposé didactique, par son caractère plus concret, elle cesse de présenter de l'intérêt pour le calcul d'une transmission de deux informations, le signal Σ_0 étant pour cela nettement plus avantageux. Une analyse assez poussée montre d'ailleurs que la différence fondamentale entre Σ_0 et Σ vient du fait que Σ_0 résulte d'une transmission exactement séquentielle des deux informations S_1 et S_2, tandis que le signal Σ correspond à une transmission de S_1 et S_2 présentant à la fois les caractères simultané et séquentiel.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Procédé d'empreinte utilisable en microscopie électronique.* Note de M. **René Bernard** et Mlle **Simone Bernard**, présentée par M. Gaston Dupouy.

De nombreux procédés ont déjà été décrits permettant d'obtenir une empreinte fidèle et suffisamment transparente de la surface d'un objet, lui-même trop épais pour être directement observé au microscope électronique. Après essai de diverses techniques : réplique simple par une couche mince de laque, réplique par une couche métallique oxydée ([1]), ([2]), double réplique de silice avec pour intermédiaire une empreinte de laque ou de métal évaporé ([3]), ([4]), nous nous sommes finalement arrêtés au procédé de double empreinte silice sur plexiglas préconisé par S. Mennenöh et M. Fahnenbrock ([5]). Il consiste à polymériser directement sur la surface à étudier une couche du monomère métacrylate de méthyle. Au bout d'une douzaine d'heures, la pellicule de plexiglas formée est détachée puis recouverte par évaporation sous vide d'un film de silice. Cette technique est d'un emploi très général et donne des empreintes à haut pouvoir de résolution. Elle présente toutefois l'inconvénient de nécessiter la préparation préalable du mélange à polymériser qui se conserve mal.

Pour profiter des avantages de la méthode tout en la simplifiant, nous avons essayé de réaliser l'empreinte initiale non plus par polymérisation directe sur

---

([1]) H. Mahl, *Metallwirtschaft*, 19, 1940, p. 488.

([2]) Ch. Fert et R. Dargent, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1623.

([3]) R. D. Heidenreich et V. G. Peck, *J. A. P.*, 14, 1943, p. 23.

([4]) Dalitz et Schuchmann, *Optik*, Heft 1-3, 1953, p. 143.

([5]) *Z. wis. Mik.*, Band 60, Heft 3-4, 1951, p. 203-211.

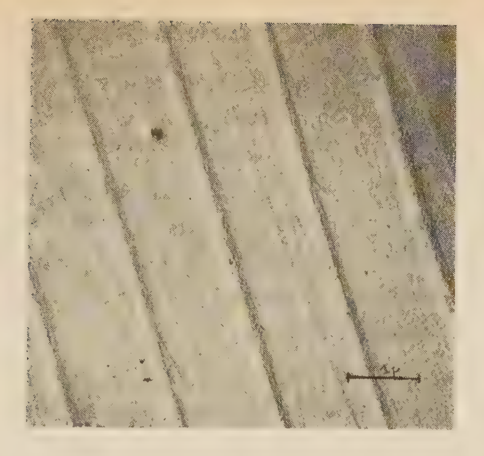


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Réseau de Rowland tracé sur métal. Ombrage à l'or.
Fig. 2. — Surface brute d'un alliage WC—TiC—Co. Ombrage Pd.



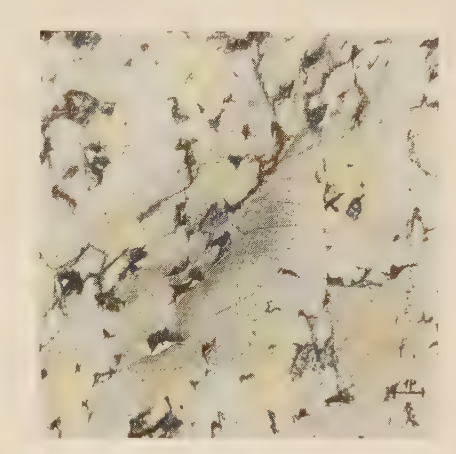


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 3. — Surface polie d'un alliage WC—Co 8 %. Attaque HCl sans ombrage.
Fig. 4. — *Id.* figure 3, mais ombre au Pd sous 30°.

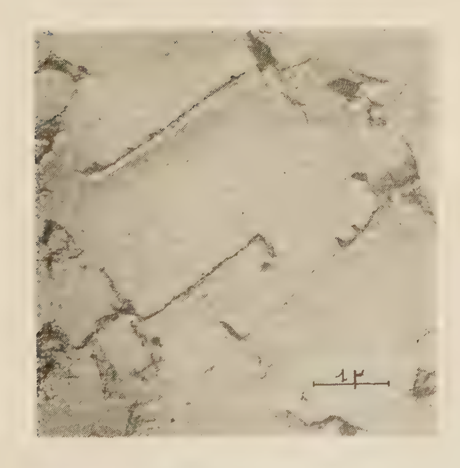




Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 5. — Alliage WC—Co 6 %. Attaque HCl sans ombrage.
Fig. 6. — Alliage WC—TiC—Co. Attaque électrolytique. Ombrage Pd. Cristaux arrondis de solution solide.

l'échantillon mais en coulant à sa surface du plexiglas dissous. Voici notre technique opératoire.

Le plexiglas est dissous dans le trichloréthylène à raison de 360 mg pour 10 cm³ de solvant. L'opération est lente, au bout de quelques jours la solution sirupeuse devient limpide. Elle est prête à être coulée sur la surface de l'échantillon où elle forme une goutte épaisse de plusieurs millimètres. Le film de plexiglas obtenu après séchage à température ambiante a une épaisseur de 6/100e à 9/100e de millimètre. Cette épaisseur suffit pour donner à la couche la résistance mécanique réclamée par les manipulations ultérieures. On la détache du support par incision des bords. L'empreinte est ensuite recouverte d'un film de silice par évaporation sous vide du mélange $SiO_2 + Si$, puis transférée dans un bain de trichloréthylène à la surface duquel le film de silice vient flotter lorsque la dissolution du plexiglas est achevée. Cette opération est d'autant plus rapide et plus complète que l'empreinte de plexiglas est elle-même plus mince; c'est cette considération qui nous a fait adopter pour la concentration de la solution la valeur indiquée ci-dessus. L'action du trichloréthylène est complétée par un rinçage à l'acétone, à la suite duquel la pellicule est mise à flotter sur de l'eau distillée dont on a réduit la tension superficielle par addition de 15 à 20 % d'acétone. Le film de silice s'étale, on le recueille sur une grille porte-objet. L'observation au microscope électronique peut être faite soit directement, soit après ombrage par projection de palladium sous un angle de 20 à 40°.

Les figures de 1 à 6 reproduisent quelques-uns des résultats obtenus par cette méthode.

SPECTROPHOTOMÉTRIE. — *Dispositif pour l'étude spectrophotométrique de faibles rayonnements dans le proche infrarouge.* Note de MM. **Georges Déjardin**, **Joseph Janin** et **Maurice Peyron**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le dispositif décrit se compose essentiellement d'un appareil dispersif à réseau et d'un récepteur constitué par un convertisseur d'images associé à un photomultiplicateur.

L'étude de certains spectres de flammes nous a conduits à réaliser un dispositif permettant de mesurer, avec une précision satisfaisante, les intensités relatives de faibles radiations dans l'intervalle 7000-11000 Å. Nous avons eu recours à un spectrographe à réseau plan (8 × 5 cm) donnant, dans les deux premiers ordres, une dispersion linéaire de 40 ou de 20 Å/mm; la rotation du réseau, à l'aide d'une vis micrométrique, fait défiler le spectre sur une fente de sortie de l'appareil, qui fonctionne ainsi en monochromateur. Les radiations superposées à celles dont on désire

mesurer l'intensité sont éliminées au moyen de filtres convenables (1). Un objectif achromatique reçoit le rayonnement issu de la fente et forme une image de celle-ci sur la photocathode d'un convertisseur d'images (2). Ce dernier, du type « Bildwandler triode » de l'A. E. G., est placé dans une enceinte réfrigérée (3), de manière que l'on puisse réduire considérablement, s'il y a lieu, l'émission thermionique de la couche semi-transparente Cs-O-Ag constituant la photocathode sensible aux radiations du proche infrarouge. Un photomultiplicateur 1 P 21 de la R. C. A., comportant une photocathode et des dynodes Cs-Sb, est disposé derrière l'écran luminescent du convertisseur. Afin d'éviter le givrage des surfaces refroidies et d'assurer un excellent isolement des connexions avec les sources de tensions, l'ensemble du récepteur est enfermé dans un caisson étanche dont l'atmosphère est maintenue absolument sèche.

Des essais préliminaires ont montré que le courant du photomultiplicateur, mesuré à l'aide d'un microampèremètre à index lumineux (sensibilité maximum : $0{,}5\ 10^{-8}$ A/mm), est rigoureusement proportionnel au flux reçu par le convertisseur, du moins pour les flux de l'ordre de ceux qui émergent du monochromateur dans les conditions normales d'utilisation. Ces essais ont été effectués, sur un banc d'optique, en disposant un écran de verre dépoli (dont la surface utile est limitée par un diaphragme) devant le convertisseur, et en éclairant cet écran par une petite lampe à incandescence placée à une distance variable.

Le spectrophotomètre a été étalonné en comparant, pour chaque rayonnement sensiblement monochromatique, les mesures effectuées, sur une même source (lampe à ruban de tungstène), à l'aide du récepteur photoélectrique complexe (en diaphragmant convenablement l'objectif placé derrière la fente de sortie), et, d'autre part, avec une thermophile dans le vide Schwarz (Hilger FT 12) associée à un amplificateur galvanométrique (Hilger FA 1 et FR 300; sensibilité de l'ordre de 10^{-11} A/mm). On obtient ainsi la courbe de sensibilité spectrale du récepteur et, en même temps, on évalue le gain réalisé en substituant celui-ci à la pile.

---

(1) Pour étudier le spectre du deuxième ordre, par exemple, entre 7000 et 11 000 Å, on supprime les radiations du troisième ordre au moyen d'un verre rouge ou d'un écran Wratten-Kodak n° 88 A. Quant aux radiations du premier ordre, elles peuvent être absorbées par une solution aqueuse de chlorure de cobalt qui, sous une épaisseur de quelques millimètres, est complètement opaque au delà de 1,4 μ. L'emploi d'un filtre de ce genre est nécessaire lorsqu'on utilise une thermopile comme récepteur.

(2) Les convertisseurs d'images ont été employés en spectroscopie infrarouge par G. Déjardin et R. Falgon (*Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1417 et 1857; **229**, 1949, p. 1211). Ils permettent en outre d'élargir, vers les grandes longueurs d'onde, le domaine d'utilisation des photomultiplicateurs (M. E. Amdurski et coll., *J. Opt. Soc. Amer.*, **41**, 1951, p. 361; E. R. Holiday et W. Wild, *J. Scient. Inst.*, **28**, 1951, p. 282).

(3) G. Déjardin et R. Falgon, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 200.

La sensibilité du récepteur est alors, au voisinage du maximum spectral (vers 7 600 Å), environ 25 fois plus grande que celle de la pile recevant le même flux. Ce rapport (égal à celui des déviations lues sur les deux échelles) diminue progressivement vers les grandes longueurs d'onde et devient égal à l'unité vers 10 500 Å, mais il est possible de l'accroître *considérablement* en utilisant, à la sortie du photomultiplicateur, un galvanomètre plus sensible ou un amplificateur approprié.

Nous avons contrôlé la sensibilité spectrale de notre récepteur en déterminant directement, à l'aide de celui-ci, la répartition de l'énergie dans le rayonnement d'une lampe à ruban de tungstène fonctionnant sous un régime déterminé. Les résultats expérimentaux ont été comparés aux valeurs calculées à partir d'observations pyrométriques, en faisant intervenir les données nécessaires [4] et en tenant compte de la transmission du filtre utilisé, ainsi que de la dispersion du monochromateur dans le domaine spectral considéré. Les écarts sont relativement faibles et, entre 7 000 et 10 000 Å, ne dépassent pas 2 %. Nous avons d'ailleurs retrouvé aussi, à 1 % près, la valeur théorique 2 pour le rapport des intensités des composantes des doublets principaux du potassium, du rubidium et du césium, observés dans le spectre d'une flamme contenant des sels de ces métaux.

Enfin, en vue d'apprécier le pouvoir de résolution du spectrophotomètre, nous avons étudié le spectre de l'argon (AI), entre 7 500 et 10 000 Å, et déterminé les intensités relatives des principales raies. Avec des fentes suffisamment fines, et une mise au point correcte (vérifiée photographiquement) sur la fente de sortie, on sépare très aisément les raies des groupes : 7 504-7 515, 8 006-8 015, 8 104-8 115 et 8 408-8 425 Å, avec retour au zéro de l'index du microampèremètre entre les raies voisines. Du double point de vue de la définition et de la sensibilité, notre dispositif permet d'examiner avec sécurité des intervalles de quelques angströms. Il possède donc les qualités requises pour l'étude spectrophotométrique de divers spectres de bandes dans le proche infrarouge.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Fluorescence de quelques cristaux aromatiques. Discussion des résultats*. Note (*) de M. **Paul Pesteil** et Mme **Louise Pesteil**, transmise par M. Jean Cabannes.

Nous donnons ci-dessous quelques résultats que nous avons obtenus en étudiant la polarisation de la fluorescence émise par les monocristaux

---

(4) B. T. Barnes et W. E. Forsythe, *J. Opt. Soc. Amer.*, 26, 1936, p. 313; F. Benford, *ibid.*, 29, 1939, p. 162; W. E. Forsythe et E. Q. Adams, *ibid.*, 35, 1945, p. 108.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

aromatiques suivants : *p*-terphényle, résorcine, hexaméthylbenzène et benzophénone. Nous discuterons ensuite de l'origine des bandes de fluorescence, qui sont polarisées différemment par rapport aux axes de l'ellipsoïde des indices du cristal.

I. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — *a. p-terphényle* ($C_6H_5—C_6H_4—C_6H_5$). — Le spectre de fluorescence du monocristal de *p*-terphényle va depuis 3 500 Å jusqu'à 4 600 Å; il est constitué par cinq bandes larges dont les maxima sont situés approximativement vers : 3 600, 3 700, 3 850, 4 150 et 4 400 Å. Comme pour le diphényle, le dipôle est parallèle à la longueur de la molécule (1).

b. Résorcine [$C_6H_4(OH)_2$]. — L'échantillon cristallin a été préparé par Mlle D. Penot. Le spectre de fluorescence va de 2 800 à 3 300 Å ; il est constitué de bandes très larges, dont les maxima se situent vers 2 900 et 3 030 Å. La polarisation du spectre montre que le dipôle est parallèle à la ligne joignant les deux carbones sur lesquels sont fixés les radicaux OH.

c. Hexaméthylbenzène [$C_6(CH_3)^6$]. — Les molécules du cristal sont toutes parallèles; il nous a été facile de constater que le dipôle est bien dans le plan de la molécule. Le spectre de fluorescence va de 2 850 à 3 500 Å; il est constitué par des bandes très larges, peu distinctes, dont les maxima sont situés vers 2 900, 2 950, 3 000, 3 062, 3 080 et 3 170 Å.

d. Benzophénone ($C_6H_5—CO—C_6H_5$). — Le spectre émis par le cristal de benzophénone est bleu, il va de 4 000 à 5 800 Å; il est constitué par cinq bandes larges situées vers 4 200, 4 500, 4 850, 5 300 et 5 700 Å; c'est probablement un spectre de phosphorescence. Le dipôle est parallèle à la liaison C=O.

Par un phénomène de transfert, le spectre d'émission de la benzophénone en solution vire du bleu au vert lorsque la concentration passe de 10^{-4} à 10^{-2} (2); dans le cas du cristal, on devrait s'attendre à observer une fluorescence verte, puisque la concentration est bien supérieure à 10^{-2}; il n'en est rien et le spectre est le même que celui des solutions très diluées. Cela montre que le transfert se fait difficilement dans l'état cristallin, probablement parce que les molécules demeurent à des distances fixes et qu'il n'y a pas de chocs comme dans le cas des solutions et des vapeurs.

II. ORIGINE DES BANDES DE FLUORESCENCE DIFFÉREMMENT POLARISÉES DANS UN CRISTAL. — Trois substances présentent des bandes de fluorescence de polarisations différentes par rapport aux axes cristallographiques; ce sont le naphtalène (3), l'acénaphtène (4) et le fluorène (5). D'après

(1) P. PESTEIL, *Comptes rendus*, 235, 1952, p, 1384.
(2) FERGUSON et TINSON, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3083.
(3) P. PESTEIL, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 150.
(4) P. PESTEIL, *Comptes rendus*, 237, 1954, p. 235.
(5) P. PESTEIL et L. PESTEIL, *Comptes rendus*, 238, 1953, p. 75.

certains auteurs [6], ces transitions voisines peuvent provenir des actions du réseau sur le nuage électronique de la molécule. Nous ne sommes pas de cet avis et nous croyons que les spectres séparés lors de l'étude de la polarisation de la fluorescence en milieu cristallin proviennent bien de la molécule; nos raisons sont les suivantes :

1° Toutes les bandes de fluorescence polarisées différemment dans le monocristal de naphtalène existent dans le spectre du naphtalène en solution dans le polystyrolène.

2° Quel que soit le solvant (anthracène pur ou anthracène dans le stilbène), le spectre de fluorescence de l'anthracène ne semble provenir que d'une seule transition [7].

3° La formule de F. Perrin [8], $p_0 = (3\beta^2 - 1)/(3 + \beta^2)$, permet de trouver l'angle β que font entre eux les vibrateurs d'absorption et de fluorescence si l'on connaît le taux de polarisation p_0 du spectre de fluorescence en milieu solide vitreux. Les valeurs de p_0 sont les mêmes dans toute l'étendue du spectre de fluorescence; cela vient sans doute de ce que l'une des transitions est plus forte que les autres et s'impose. Mais Mlle Laffitte a trouvé que p_0 diminue vers l'extrémité du spectre située vers les grandes longueurs d'onde [9]; cela montre, d'après nous, que plusieurs transitions existent même à l'état vitreux.

4° Enfin, la même formule de F. Perrin appliquée à des mesures où l'on fait varier la fréquence de la lumière excitatrice [10] conduit à admettre l'existence de plusieurs transitions dans un domaine restreint d'absorption.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Un nouveau type de fatigue des photopiles.* Note (*) de M. **Georges Blet**, présentée par M. Jean Cabannes.

En vue de certaines applications nous avons étudié l'impédance de photopiles au sélénium pour des courants alternatifs de diverses fréquences.

Cette impédance, dont nous ne détaillerons pas ici la structure, est de l'ordre de 50 Ω pour la fréquence 30 000 Hz.

Le montage utilisé comporte un générateur basse fréquence, étalonné, produisant une tension de 50 mV efficaces aux bornes d'une résistance de 10 Ω. Cette résistance est en série avec la cellule à étudier et une résistance de 1 Ω. La tension alternative produite aux bornes de cette résistance

---

(6) O. Schnepp et D. S. MacClure, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 959.

(7) P. Pesteil, *Comptes rendus*, 234, 1952, 2532.

(8) *Acta Physica Polonica*, 5, 1936, p. 335.

(9) E. Laffitte, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 424.

(10) P. Feofilov, *J. Phys. U. R. S. S.*, 7, 1943, p. 68.

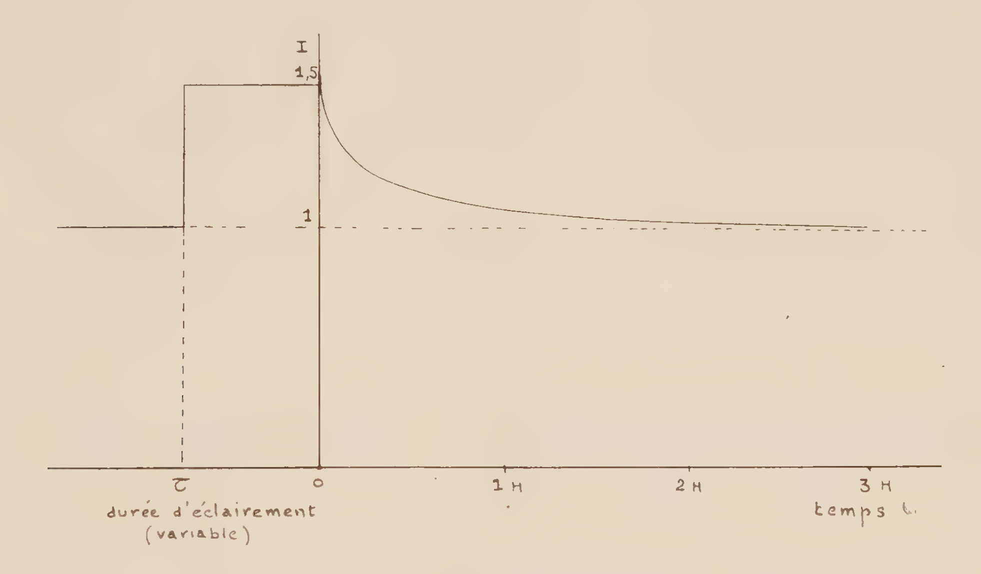
(*) Séance du 4 janvier 1954.

par le passage du courant est amplifiée, redressée et appliquée à un galvanomètre enregistreur qui donne (le montage étant linéaire) une déviation proportionnelle au courant traversant la photopile.

Nous avons fait les constatations suivantes :

A. 1° La polarisation de la photopile par superposition à la tension alternative d'une tension continue, produit une variation de son impédance. Celle-ci augmente ou diminue de quelques pour-cent, selon que la polarisation crée dans le circuit extérieur à la photopile un courant de même sens que le courant photoélectrique ou de sens contraire.

2° Cet effet est limité à la durée d'application de la tension de polarisation, le courant alternatif reprenant sa valeur initiale en une petite fraction de seconde.



B. 1° L'éclairement de la photopile entraîne une diminution de son impédance, produisant, par exemple, une augmentation du courant de 50 % pour un éclairement de 200 lx. Cette augmentation du courant dépend de la valeur de l'éclairement, mais croît beaucoup moins vite que lui.

Cette diminution d'impédance est instantanée et reste invariable au cours du temps si l'éclairement reste constant.

2° *Cette modification d'impédance ne disparaît que très lentement après la suppression de l'éclairement.* La décroissance du courant a une allure exponentielle. En réalité il doit s'agir d'une fonction multiple. La constante de temps apparente (temps au bout duquel le phénomène est divisé par *e*) est de l'ordre de 20 mn. Il faut attendre environ 3 h pour que la photopile retrouve son état initial, à 1 % près.

3° La courbe de « récupération » (*figure*) de la cellule est en première approximation indépendante en forme et grandeur de la durée de l'éclai-

rement. Nous n'avons pas décelé de variation de cette courbe pour des durées d'éclairement allant de 5 s à 30 mn.

De ces divers phénomènes nous proposons l'explication suivante :

Posons d'abord que la résistance et la capacité de la couche d'arrêt sont dues aux électrons libres dans cette couche.

La polarisation extérieure et l'éclairement ont tous deux pour effet de modifier la répartition des électrons libres, mais par un processus différent.

La polarisation déplace des électrons déjà libres par un processus réversible n'entraînant donc aucun phénomène de fatigue.

L'éclairement libère des photoélectrons en créant des centres positifs. A la cessation de l'éclairement, les photoélectrons vont progressivement réintégrer leur place sur les centres positifs, mais d'autant plus lentement que leur énergie moyenne va en diminuant par suite des chocs. Il y a donc fatigue.

Nota. — (Une augmentation du nombre des électrons libres crée effectivement une diminution de la résistance et une augmentation de la capacité).

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Les instabilités des orbites dues aux non-linéarités dans le Cosmotron.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'intégration, par approximations successives, des équations du mouvement des protons accélérés dans un cosmotron permet d'obtenir une théorie simple des oscillations bétatroniques qui tient compte des effets des non-linéarités. On montre que ces non-linéarités peuvent provoquer des résonances.

1. Les équations qui déterminent, à l'approximation adiabatique, le mouvement des particules chargées accélérées dans un cosmotron peuvent s'écrire, au troisième ordre près :

$$(1)\qquad \begin{cases} X'' + [1 - n(\theta)]X = F(\theta;\, X,\, Z,\, X',\, Z'), \\ Z'' + \quad n(\theta)Z \quad = G(\theta;\, X,\, Z,\, X',\, Z'), \end{cases}$$

les dérivées des amplitudes des oscillations radiales $X(\theta)$ et verticales $Z(\theta)$ autour de l'orbite centrale étant prises par rapport à l'azimut θ; $n(\theta)$ étant une fonction périodique de θ, de période α; F et G étant des formes quadratiques en X, Z, X′, Z′ dont les coefficients sont des fonctions de θ de même période α. Dans une machine linéaire, les termes en F et en G sont petits devant ceux qui sont écrits aux premiers membres de (1).

Les intégrales des équations linéaires obtenues en négligeant les non-linéarités F et G dans (1) sont données par le théorème de Floquet [1] :

---

[1] *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 12, 1883, p. 47-88.

chacune des deux équations possède deux solutions linéairement indépendantes, $X_1(\theta)$ et $X_2(\theta)$, $Z_1(\theta)$ et $Z_2(\theta)$ respectivement, telles que

$$X_1(\theta+\alpha)=e^{i\varphi_X}X_1(\theta),\qquad X_2(\theta+\alpha)=e^{-i\varphi_X}Z_2(\theta),$$
$$Z_1(\theta+\alpha)=e^{i\varphi_Z}Z_1(\theta),\qquad Z_2(\theta+\alpha)=e^{-i\varphi_Z}Z_2(\theta).$$

On trouve que $e^{\pm i\varphi_Z}$ et $e^{\pm i\varphi_X}$ sont les valeurs propres respectivement des matrices M_Z et M_X de transition d'une période à la suivante, définies par

$$\begin{pmatrix} Z(\theta+\alpha) \\ Z'(\theta+\alpha)\end{pmatrix}=M_Z\begin{pmatrix} Z(\theta) \\ Z'(\theta)\end{pmatrix},\qquad \begin{pmatrix} X(\theta+\alpha) \\ X'(\theta+\alpha)\end{pmatrix}=M_X\begin{pmatrix} X(\theta) \\ X'(\theta)\end{pmatrix}.$$

Procédant par approximations successives, nous portons

$$Z=a_1Z_1(\theta)+a_2Z_2(\theta),\qquad X=b_1X_1(\theta)+b_2X_2(\theta)$$

qui constituent une première approximation des solutions du système (1), dans F et G; ceux-ci deviennent alors des formes quadratiques $f(\theta)$ et $g(\theta)$ en X_1, X_2, Z_1, Z_2, X'_1, X'_2, Z'_1, Z'_2 dont les coefficients restent des fonctions de θ de période α. Les équations ainsi obtenues à partir de (1) s'intègrent par quadratures, il vient pour Z

$$Z(\theta)=a_1Z_1(\theta)+a_2Z_2(\theta)+\frac{1}{W_Z}\left[Z_2(\theta)\int_0^\theta g(\omega)Z_1(\omega)\,d\omega-Z_1(\theta)\int_0^\theta g(\omega)Z_2(\omega)\,d\omega\right],$$

où $W_z=Z_1Z'_2-Z_2Z'_1=\text{const.}\neq 0$ est le déterminant de Wronski de $Z_1(\theta)$ et $Z_2(\theta)$. Une expression analogue vaut pour $X(\theta)$.

2. Supposons les oscillations stables au premier ordre, φ_X et φ_Z seront réels. Il est facile de voir que la présence des non-linéarités F et G dans (1) conduit en général à des résonances [2]. En effet, on pourra décomposer les quantités $g(\omega)Z_K(\omega)$, $(k=1, 2)$ en une somme

$$g(\omega)Z_K(\omega)=\sum_j A^{(K)}_{e^{i\Phi_j}}(\omega), \tag{2}$$

chacune des fonctions $A^{(K)}_{e^{i\Phi_j}}$ de ω obéissant à la loi $A^{(K)}_{e^{i\Phi_j}}(\omega+\alpha)=e^{i\Phi_j}A^{(K)}_{e^{i\Phi_j}}(\omega)$ et groupant donc l'ensemble des termes $Z_K(\omega)Z_L(\omega)X_m(\omega)$ etc. de $g(\omega)Z_K(\omega)$ qui se transforment de manière identique lorsqu'on passe d'une période à la suivante. On aura alors, q étant un entier égal au nombre de périodes α parcourues par les particules

$$\int_0^{\theta-q\alpha} g(\omega)Z_K(\omega)\,d\omega=\sum_j\int_0^\alpha A^{(K)}_{e^{i\Phi_j}}(\omega)\,d\omega\left[1+e^{i\Phi_j}+\ldots+e^{i(q-1)\Phi_j}\right]. \tag{3}$$

On voit sur cette expression que la stabilité des oscillations risque d'être

---

(2) L'existence de telles résonances a été prévue par : D. M. DENNISON et T. H. BERLIN, *Phys. Rev.*, 69, 1946, p. 542.

compromise lorsque l'un des $e^{i\Phi_j}$ est égal à l'unité. Effectuant les décompositions (2) des $g(\omega)Z_K(\omega)$ et $f(\omega)X_m(\omega)$, on trouve que Φ_j est susceptible des valeurs suivantes

$$\pm\varphi_Z,\quad \pm 3\varphi_Z,\quad \pm\varphi_X,\quad \pm 3\varphi_X,\quad \pm(\varphi_X\pm 2\varphi_Z),\quad \pm(2\varphi_X\pm\varphi_Z).$$

Les résonances possibles du deuxième ordre sont par conséquent

$$(4)\qquad \begin{cases} e^{i\varphi_X}=1, & e^{i(\varphi_X+2\varphi_Z)}=1,\\ e^{3i\varphi_X}=1, & e^{i(\varphi_X-2\varphi_Z)}=1,\\ e^{i\varphi_Z}=1, & e^{i(2\varphi_X+\varphi_Z)}=1,\\ e^{3i\varphi_Z}=1, & e^{i(2\varphi_X-\varphi_Z)}=1. \end{cases}$$

Ces résonances sont excitées même en l'absence d'inhomogénéités azimutales du cosmotron. Les résonances dans la colonne de droite proviennent du couplage entre oscillations radiales et verticales. Pour voir quelles sont parmi ces résonances celles qui sont véritablement dangereuses, il faudra expliciter les fonctions F et G dans (1). On peut admettre que lorsqu'on ne se trouve pas au voisinage immédiat de l'une des lignes (4), la contribution des non-linéarités à l'amplitude des oscillations demeure faible.

3. Comme nous n'avons fait aucune hypothèse particulière sur la forme de la fonction périodique $n(\theta)$, ni sur celle des expressions quadratiques F et G, nos résultats sont valables à la fois pour le cosmotron à forte convergence et le cosmotron ordinaire. Un effet de résonance a effectivement été observé sur le synchro-cyclotron de Berkeley ([3]), le faisceau de particules disparaissant au point où $n=0,2$. Comme pour un synchrotron ordinaire $\varphi_x=2\pi\sqrt{1-n}$, $\varphi_z=2\pi\sqrt{n}$ avec $0<n<1$, on voit qu'au point $n=0,2$, $\varphi_X-2\varphi_Z=0$, ce qui apporte une confirmation expérimentale à la théorie. Naturellement, les résonances $e^{i\varphi_X}=1$, $e^{i\varphi_Z}=1$ sont exclues pour un cosmotron ordinaire, mais possibles pour un cosmotron à forte convergence, où elles figurent déjà parmi les résonances à l'approximation linéaire.

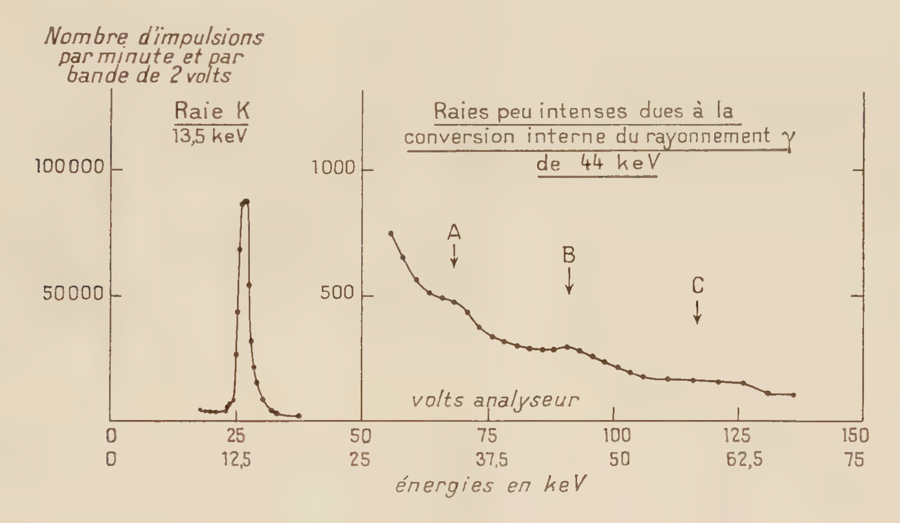
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Examen d'un faible embranchement dans la radioactivité de* ^{79}Kr. Note (*) de MM. **Michel Langevin** et **Pierre Radvanyi**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans l'étude de ^{79}Kr au compteur proportionnel on a exploré le domaine d'énergie compris entre 200 eV et 70 keV. En dehors des raies K et L on a pu mettre en évidence les raies dues aux électrons de conversion interne du rayonnement γ de 44 keV. On estime que l'intensité de ceux de ces électrons qui suivent une capture électronique est de $(3\pm 1).10^{-3}$ par rapport au total des captures K.

([3]) Sewell, Heinrich et Vale, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 739.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

Nous avons poursuivi l'étude de ^{79}Kr au compteur proportionnel et recherché s'il y avait entre 200 eV et 70 keV des raies autres que les raies K et L déjà étudiées (¹). Bergström (²) a signalé une raie peu intense de conversion K due à un rayonnement γ de 44 keV; il n'avait pas trouvé de raie de conversion L appréciable et en avait conclu à un ordre de multipolarité petit, donc aussi à une faible vie moyenne de la transition de 44 keV. Nous avons trouvé trois raies peu intenses A, B et C à environ 34, 46 et 60 KeV; B est la plus intense, C est la plus faible. Pour des électrons de 60 keV, l'effet des parois du compteur doit être appréciable, bien que la diffusion en arrière soit importante.



Ces trois raies doivent correspondre à la conversion interne du γ de 44 keV. En effet des captures K de ^{79}Kr suivies par des électrons de conversion K se manifesteront au compteur proportionnel par trois raies $(44+13,5)-(2.11,9)$ keV (émission de deux photons K_α non absorbés dans le gaz du compteur); $(44+13,5)-11,9$ keV (émission d'un électron Auger K et d'un seul photon K_α non absorbé); $(44+13,5)$ keV (émission de deux électrons Auger K : toute l'énergie est absorbée dans le compteur). Les trois raies doivent en fait être complexes par suite de la capture L et d'une éventuelle conversion L, ainsi que par suite des différents processus de réarrangement atomique. A, B et C correspondent à peu près en énergie et en intensité à un tel schéma. On peut encore conclure de l'existence de la raie C que la durée de vie moyenne de l'état de 44 keV doit être inférieure à $3\ 10^{-6}$ s environ, car autrement les impulsions dues à la capture et celles dues à la conversion interne ne pourraient pas s'additionner dans le compteur. Cela confirme le petit ordre de multipolarité du γ de 44 keV.

(¹) M. Langevin et P. Radvanyi, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 77.

(²) *Arkiv för Fysik*, 5, n° 14, 1952, p. 191.

Une émission β^+ conduisant au même niveau de 44 keV ne contribuerait pas à la raie : l'énergie du β^+ ajoutée à l'énergie du processus de conversion donnerait tout un spectre qui contribuerait au fond continu.

Nous avons comparé par planimétrie la surface des raies A, B et C à la surface de la raie K. Nous avons trouvé :

$$N(A+B+C) = 838 \pm 250 \text{ impulsions/mn} \quad \text{et} \quad N_K = 123\,000 \text{ impulsions/mn}.$$

D'où :

$$\frac{\left(\begin{array}{c}\text{intensité des électrons de conversion suivant des}\\ \text{captures électroniques conduisant au niveau de}\\ 44\,\text{keV}\end{array}\right)}{(\text{intensité totale de la capture K})} = (3 \pm 1).10^{-3}.$$

Bergström indique [1] que l'intensité de la raie de conversion K du γ de 44 keV (il s'agit là de l'intensité totale de la raie de conversion) comparée à l'intensité du spectre β^+ est de l'ordre de 2.10^{-2}. Si le rapport capture K/émission β^+ est égal à 14 ± 4 [3], l'intensité des électrons de conversion comparée à celle de la capture K serait alors de l'ordre de $1,5.10^{-3}$. On voit que notre résultat est du même ordre de grandeur que celui de Bergström, mais doit être un peu plus précis. Il semble en tout cas que le faible embranchement de ^{79}Kr conduisant au niveau de 44 keV se fait en majeure partie par capture d'électrons orbitaux.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du traitement chimique sur l'absorption hertzienne de l'oxyde de zinc.* Note (*) de M. **Raymond Rohmer** et Mme **Marguerite Tiennot**, présentée par M. Louis Hackspill.

Des échantillons d'oxyde de zinc préparés par des procédés différents donnent des courbes d'absorption en fonction de la température différentes, mais caractéristiques de chaque mode de préparation, chaque traitement, aussi bien physique que chimique introduisant des imperfections différentes dans le réseau.

Des travaux antérieurs [1] ont montré que la détermination de la constante diélectrique et de l'absorption hertzienne constitue un moyen d'étude des défauts dans les réseaux des semi-conducteurs. Nous avons tracé les courbes donnant l'absorption hertzienne ε'' ou $\operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ en fonction de la température (de -180 à $+20°$C) pour des échantillons d'oxyde de zinc pur de provenances différentes. Nous y avons créé des défauts de réseau en les chauffant uniformément à 1100° C pendant 6 h. A chaque échantillon correspond une courbe différente; les bandes d'absorption apparaissant à des températures différentes

(3) P. Radvanyi, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 289.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) M. et R. Freymann, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1125 et *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 589.

et leur intensité varie d'un produit à l'autre. Nous avons pensé que ce fait était dû au traitement antérieur, aussi bien physique que chimique, de l'oxyde. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons préparé ZnO par différents procédés et nous avons soumis tous les échantillons au même traitement physique : chauffage à 1100° pendant 6 h, en creuset couvert.

Pour éliminer autant que possible les défauts dus aux impuretés chimiques, nous sommes toujours partis de zinc pur provenant d'un même lot, que nous avons transformé en oxyde par : *a*. dissolution chlorhydrique, précipitation par l'ammoniaque et chauffage de l'hydroxyde ; *a'*. dissolution nitrique, précipitation à pH différent de celui réalisé en *a* et chauffage ; *b*. précipitation à l'état de carbonate et action de la chaleur ; *c*. oxydation directe du zinc par l'air vers 900°.

La figure 1 donne la variation de tg δ en fonction de la température de réchauffement de — 180 à + 20°. On observe : pour l'oxyde de synthèse (courbe *c*), un maximum à — 158° et un autre à — 110° ; pour l'oxyde provenant du carbonate (courbe *b*), un maximum à — 102° et un autre à — 16° ; pour l'oxyde préparé suivant la méthode de *a'* un maximum à — 163° et un autre à — 101° (courbe *a'*) ; enfin pour l'oxyde préparé suivant la méthode *a*, un maximum à — 160°, un autre à — 102°, un troisième à — 16° (courbe *a*) ; ce dernier, comme celui de *b* à — 16°, pourrait être dû à de l'eau adsorbée pendant le refroidissement. La forme de la courbe *a* permet de conclure à l'existence très probable d'un autre maximum vers — 72°.

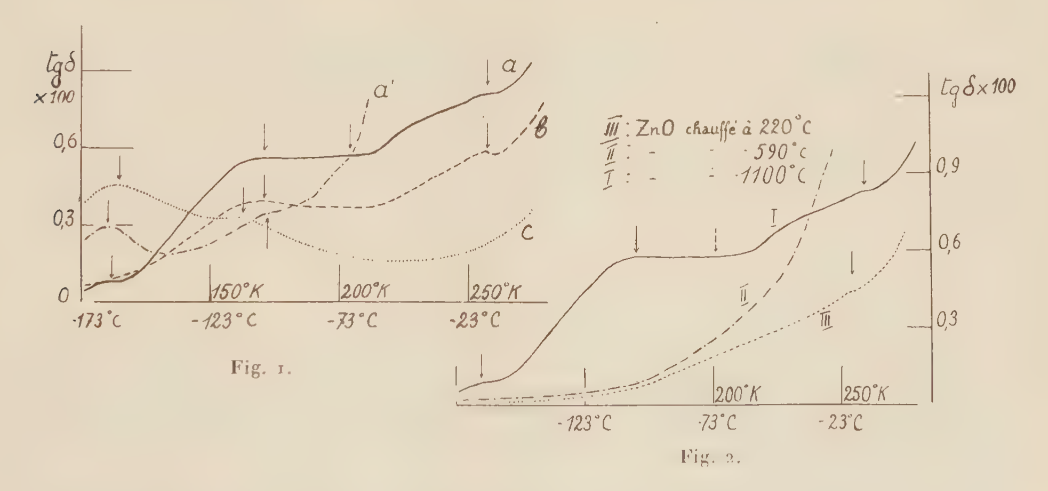


Fig. 1.

Fig. 2.

On voit que le nombre des maxima et le nombre de types de défauts de réseau dépend de la méthode de préparation de l'oxyde. Ainsi tous les échantillons traités à 1100° présentent le défaut qui se manifeste par la bande d'absorption à — 102°, mais le nombre de défauts du même type varie avec la méthode de préparation ; il est indiqué par la valeur de tg δ maximum, abstraction faite de la conductibilité ionique ; par contre le procédé de préparation *a* introduit des défauts supplémentaires. Un même défaut ne se retrouve pour une même

méthode de préparation que si l'on opère dans les mêmes conditions de concentration, de pH, de température : courbes *a* et *a'* différentes.

La figure 2 rend compte de l'influence du traitement physique. Elle a été obtenue avec des échantillons préparés suivant la méthode *a*, mais ayant subi un traitement thermique à trois températures différentes. L'oxyde chauffé à 220° et à 590° ne révèle pratiquement pas de défauts, sauf une trace d'eau; par contre, à 1100°, on retrouve les défauts déjà mis en évidence par la courbe *a* de la figure 1 sur un autre échantillon.

Toutes les mesures ont été faites pour une même fréquence, 10 kHz. Mais on a opéré pour différentes fréquences, ce qui permet de déterminer l'énergie d'activation de diffusion des défauts en traçant les courbes : $\log \nu_{max} - 1/T$ [1]. Il est remarquable que toutes les valeurs trouvées sont voisines de trois valeurs particulières : 0,18 eV, 0,28 eV et une troisième moins sûre, qui correspondent aux niveaux d'énergie qu'on retrouve toujours si l'on opère convenablement et qu'on chauffe l'oxyde à 1100°. Ces défauts semblent être des atomes Zn ou des ions Zn^{++} ou Z^{+} en positions interstitielles [2].

CATALYSE. — *Modèle cinétique de l'adsorption activée sur les catalyseurs semi-conducteurs.* Note [*] de M. **Jean Eugène Germain**, présentée par M. Paul Pascal.

Le modèle statique de l'adsorption activée par transfert d'électrons [1] est ici envisagé d'un point de vue cinétique, l'équilibre d'adsorption n'étant probablement pas atteint sur un catalyseur en activité, du fait même de la réaction. On peut en effet considérer l'adsorption activée d'une molécule M à la surface d'un semi-conducteur comme une réaction présentant les particularités suivantes :

1° l'énergie de réaction E diminue;

2° l'énergie d'activation d'adsorption Q_a augmente;

3° l'énergie d'activation de désorption Q_d reste constante lorsque la réaction progresse, c'est-à-dire lorsque le nombre N de molécules adsorbées par unité de surface croît, à température constante. Les deux premiers points sont bien établis par l'expérience.

Mécanisme de l'adsorption. — Une molécule M arrive au contact de la surface (choc de durée variable, si l'on tient compte des attractions de Van der Waals),

---

(2) G. Heiland, *Z. Phys.*, **132**, 1952, p. 367-385; O. Fritsch, *Ann. Phys.*, **22**, 1935, p. 375-401.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) Aigrain et Dugas, *Z. Elektr. angew. physik. Chem.*, **56**, 1952, p. 363.

et l'on peut la considérer comme une trappe à électrons si c'est une molécule accepteur, d'électro-affinité $\mathcal{E}$ (2). Les centres donneurs du réseau superficiel (3) D, de niveau E_d, sont partiellement ionisés selon (*fig.* 1) :

$$\text{(I)} \qquad D \rightleftharpoons D^{\oplus} + e$$

et l'électron libéré se déplaçant dans la bande de conduction peut rencontrer une molécule M, d'où la réaction :

$$\text{(II)} \qquad M + e \rightleftharpoons M^{\ominus}.$$

La chimiesorption résulte de la suite de ces deux processus

$$\text{(III)} \qquad D + M \rightleftharpoons D^{\oplus} + M^{\ominus}$$

et cet équilibre règle le nombre N de molécules chimiesorbées sous forme d'ions $M^{\ominus}$.

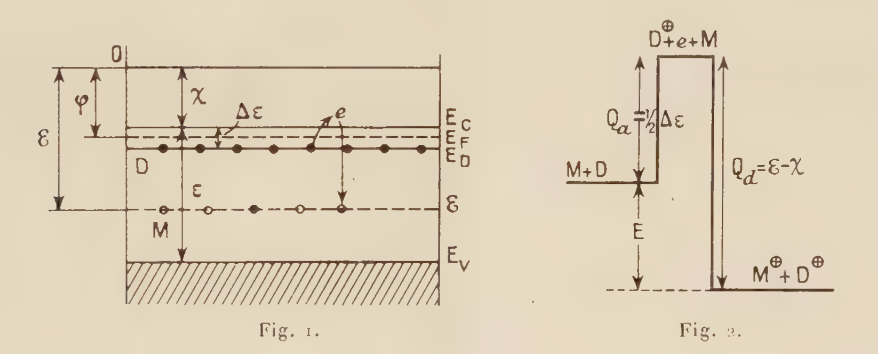


Fig. 1. Fig. 2.

La vitesse d'adsorption est égale à celle d'ionisation des centres D selon (I); or l'énergie d'activation de ce processus est

$$\text{(IV)} \qquad Q_a = \varphi - \chi$$

(φ travail d'extraction du réseau cristallin et χ profondeur de la bande de conduction).

De plus elle doit contenir dans le facteur pré-exponentiel le nombre de chocs par seconde de molécules M, ou la concentration moyenne de ces molécules par unité de surface du cristal; ces quantités sont proportionnelles à la pression P du gaz.

La vitesse de désorption est celle du processus (II) renversé; l'énergie d'acti-

---

(2) Cette valeur de $\mathcal{E}$ est celle relative à la molécule M déformée dans le champ externe du cristal (position de Van der Waals).

(3) Le diagramme correspondant aux surfaces du réseau ne coïncide pas forcément avec celui de la masse.

vation de ce processus est

$$\text{(V)} \qquad Q_d = \mathcal{E} - \chi$$

et le facteur pré-exponentiel doit contenir le terme N.

Écrivons qu'à l'équilibre ces deux vitesses (adsorption et désorption) sont égales, et l'on obtiendra une équation de l'isotherme. Si l'on remarque que Q_d est constant, mais que φ est une fonction de N ([4]), elle se réduit à

$$\text{(VI)} \qquad \frac{P}{N} \exp - (\varphi_e - \chi)/RT = f(T) \qquad (\varphi_e \text{ à l'équilibre}).$$

Le calcul complet d'un isotherme d'adsorption est donc en principe possible : il faudrait expliciter la fonction $\varphi(N)$, qui dépend de la densité N_d de niveaux donneurs et de leur position E_d.

Conséquences. — Les trois particularités annoncées au début résultent immédiatement des valeurs de Q_a, Q_d, et

$$\text{(VII)} \qquad E = Q_d - Q_a = \mathcal{E} - \varphi \quad (\textit{fig. } 2).$$

Les valeurs de E ont été discutées ailleurs ([1]). Nous insisterons davantage sur la cinétique de l'adsorption. Si l'on considère la vitesse d'adsorption initiale, on constate que l'énergie d'activation de l'adsorption Q_a est alors de l'ordre de $\Delta\varepsilon/2$. L'introduction dans le catalyseur d'impuretés appropriées (promoteurs) diminue considérablement l'énergie d'activation d'adsorption, qui serait de l'ordre de $\varepsilon/2$ pour le catalyseur pur. Cette valeur de $Q_a(\Delta\varepsilon \sim 0{,}02\,\text{eV})$ correspond aux ordres de grandeurs observés sur les oxydes et sulfures (quelques kilocalories par mole). Elle conduit à des vitesses d'adsorption notables dans des domaines de température beaucoup plus bas ; Cet effet des promoteurs est bien connu.

Si l'on reste dans un domaine de N assez petit, on peut expliciter selon

$$\text{(VIII)} \qquad \varphi = \varphi_0 + a N^2$$

et il en résulte :

$$\text{(IX)} \qquad \frac{dN}{dt} = A \exp(-aN^2) \qquad (A,\ a = \text{const}),$$

loi cinétique à rapprocher de l'équation empirique d'Elovich ([5]) :

$$\text{(X)} \qquad \frac{dN}{dt} = A \exp(-aN).$$

Notons en terminant qu'une théorie entièrement analogue s'applique à l'adsorption de molécules M donneurs sur un semi-conducteur P.

([4]) WEISZ, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1531.

([5]) TAYLOR et THON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4169.

ÉLECTROCHIMIE. — *Application de l'équation de Gibbs-Duhem-Margules aux réseaux de courbes potentiométriques de neutralisation, déplacement ou formation de complexe.* Note de M. **Jean Byé**, présentée par M. Paul Pascal.

L'application simultanée de l'équation de Gibbs-Duhem-Margules et d'une autre relation due à l'auteur permet, à partir des réseaux de courbes potentiométriques de neutralisation, déplacement ou formation de complexe, de déterminer la formule moyenne des isopolyanions et des ions complexes.

Considérons d'abord le système constitué par 1 mole d'un gaz parfait A et x moles d'un gaz parfait B, ces deux gaz se combinant ou se condensant, en donnant naissance à d'autres gaz parfaits, suivant des réactions réversibles du type :

$$(1) \qquad n\mathrm{A} + q\mathrm{B} \rightleftarrows \mathrm{A}_n\mathrm{B}_q.$$

Soit T la température, P la pression, V le volume du système; N le nombre de moles réel total des divers gaz; pA et pB les cologarithmes décimaux des concentrations réelles de A et B; μ_A et μ_B leurs potentiels chimiques.

J'ai déjà établi la relation (1), valable à V et T constants :

$$(2) \qquad \mathrm{N}(x) = \mathrm{N}(0) + \int_0^x \frac{\partial \mathrm{pB}}{\partial \log \mathrm{V}}\, dx.$$

Pour V et T constants, l'équation de Gibbs-Duhem-Margules s'écrit

$$(3) \qquad d\mu_A + x\, d\mu_B = \mathrm{V}\, d\mathrm{P} = \mathrm{RT}\, d\mathrm{N}$$

ou

$$(4) \qquad \mathrm{Log}_e 10(-\mathrm{RT}\, d\mathrm{pA} - x\mathrm{RT}\, d\mathrm{pB}) = \mathrm{RT}\, d\mathrm{N}.$$

On en déduit que, à V et T constants

$$(5) \qquad \mathrm{pA}(x) = \mathrm{pA}(0) - \int_0^x x\, d\mathrm{pB} - \frac{1}{2,3}\int_0^x \frac{\partial \mathrm{pB}}{\partial \log \mathrm{V}}\, dx.$$

Si l'on sait mesurer pB, les équations (2) et (5) permettent de calculer N et pA (2). La connaissance de pA et pB équivaut à celle des concentrations c_A et c_B et par suite des nombres de moles réels $\mathrm{V}c_A$ et $\mathrm{V}c_B$ de A et B. On en tire par différence le nombre de moles $(1 - \mathrm{V}c_A)$ de A et $(x - \mathrm{V}c_B)$ de B engagées dans les produits d'addition et de condensation, ainsi que le nombre total de

(1) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 99; *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, p. 1075.

(2) Si pB croît indéfiniment ou devient difficilement mesurable lorsque x tend vers zéro, on calculera ces intégrales à partir d'une limite inférieure x_1 aussi petite que possible, mais suffisante pour que pB soit correctement mesurable. On extrapolera ensuite graphiquement jusqu'à $x = 0$.

moles de ces produits

$$N' = N - Vc_A - Vc_B. \tag{6}$$

L'ensemble de ces produits peut être représenté par une formule moyenne, définie par la valeur moyenne ν du coefficient n des équilibres (1) et la valeur moyenne ξ du rapport q/n ;

$$\nu = \frac{1 - Vc_A}{N'} \quad \text{et} \quad \xi = \frac{x - Vc_B}{1 - Vc_A}. \tag{7}$$

Les résultats que nous venons d'établir s'appliqueront à des solutions électrolytiques si les lois des gaz parfaits sont valables pour les concentrations : solutions étendues de A et B dans une solution concentrée d'un sel de fond ne participant pas aux réactions.

Exemple d'application : acidification du molybdate neutre de sodium par l'acide chlorhydrique en présence de chlorure de sodium deux fois normal. — Ici, $A = MoO_4^{--}$ et $B = H^+$. Les mesures de pH ont été effectuées pour $V = 20$ et 40 l; les résultats, consignés dans le tableau ci-dessous, sont valables pour une dilution de 28,3 l, moyenne géométrique entre 20 et 40.

Les limites de l'erreur sur ν et ξ ont été calculées en admettant une erreur absolue de 0,01 sur N', Vc_A ou Vc_B.

x.	pH.	$\frac{\partial \text{pH}}{\partial \log V}$.	N.	$p\text{MoO}_4^{--}$.	ν.	ξ.
0,0	–	–	1,00	1,45	–	–
0,04	5,99	−0,70	0,97	1,47	–	–
0,2	5,84	−0,72	0,86	1,53	5,7 ± 1,9	1,17 ± 0,07
0,4	5,72	−0,74	0,71	1,63	6,8 ± 1,4	1,17 ± 0,03
0,6	5,57	−0,73	0,56	1,77	6,5 ± 0,8	1,15 ± 0,02
0,8	5,41	−0,71	0,42	1,95	6,8 ± 0,7	1,17 ± 0,02
1,0	5,10	−0,63	0,28	2,29	6,1 ± 0,4	1,17 ± 0,01
1,2	4,47	−0,27	0,19	3,02	6,1 ± 0,4	1,23 ± 0,01
1,3	3,90	+0,05	0,18	3,68	5,8 ± 0,3	1,30 ± 0,01
1,4	3,44	+0,37	0,20	4,35	5,3 ± 0,3	1,39 ± 0,01
1,5	2,89	+0,67	0,25	5,03	4,8 ± 0,2	1,46 ± 0,01
1,6	2,49	+0,84	0,32	5,72	4,3 ± 0,2	1,51 ± 0,01
1,8	2,04	+0,92	0,50	6,40	4,2 ± 0,2	1,54 ± 0,01
2,0	1,83	+0,88	0,68	6,73	3,8 ± 0,2	1,58 ± 0,01

On constate, de $x = 0$ à $x = 1$, la prédominance d'un ion condensé paramolybdique. Bien que les résultats bruts du calcul concordent mieux avec la formule de Rosenheim [3] ($\nu = 6$, $\xi = 1,17$) qu'avec celle de Delafontaine [4] ($\nu = 7$, $\xi = 1,14$), la précision de la méthode est insuffisante pour décider entre les deux, d'autant plus que la non-totalité des réactions doit avoir pour

---

[3] *Z. anorg. Chem.*, **96**, 1916, p. 154.

[4] *Arch. Sc. phys. et nat. de Genève*, **23**, 1916, p. 15.

effet de diminuer ν et d'augmenter ξ. Le produit final de l'acidification est un tétramolybdate ($\nu = 4$, $\xi = 1,5$), se comportant comme un sel de biacide presque fort. Les valeurs de ν et de ξ entre $x = 1$ et $x = 1,5$ peuvent s'interpréter en admettant que le passage du para au tétramolybdate se fait par l'intermédiaire d'un « trimolybdate » en Mo_6($\nu = 6$, $\xi = 1,33$).

CHIMIE THÉORIQUE. — *L'interaction des configurations dans le butadiène calculé par la méthode du champ moléculaire self-consistent.* Note de Mmes **Alberte Pullman** et **Jeanne Baudet**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode du champ moléculaire self-consistent ([1]), semble donner de bons résultats pour les caractéristiques de l'état fondamental des molécules et en particulier pour la valeur du moment dipolaire ([2]), ([3]). Mais en ce qui concerne les grandeurs et les intensités des transitions spectroscopiques, les résultats obtenus jusqu'ici ([4]), ([2]) ne sont pas entièrement satisfaisants. Il nous a paru particulièrement intéressant d'étudier qu'elle serait l'influence, sur ces résultats, de la prise en considération aussi complète que possible de l'interaction des configurations.

Nous avons effectué le calcul pour le butadiène, en partant des orbitales self-consistentes obtenues par Parr et Mulliken ([4]). Les calculs ont été effectués pour la forme *s-trans*, le schéma géométrique postulé et les intégrales électroniques étant ceux de la référence ([4]). Pour la symétrie A_g nous avons pris en considération les neuf premiers singulets excités, ne négligeant que les deux configurations triexcitées et la configuration tétraexcitée dont l'interaction avec le singulet fondamental est nulle. Toutes les configurations B_u ont été introduites. Les résultats relatifs aux énergies (en e. v., à $4\,W_{2p}$ près) et après interaction sont données dans le tableau I. On trouvera également dans le tableau les poids respectifs des différentes configurations dans l'état le plus bas de chaque symétrie. [Les notations sont les notations habituelles ([5]); les fonctions d'ondes des différentes configurations sont orthogonales ([6]).]

Le tableau II indique les grandeurs des charges électriques, des transitions $N \rightarrow V_1$ et $N \rightarrow V_2$ et des intensités d'absorption pour la première bande ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_u$ avant et après interaction. (Les transitions $A_g \rightarrow A_g$ sont interdites.)

([1]) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1950, p. 69.
([2]) G. Berthier, *J. Chim. Phys.* 50, 1953, p. 344.
([3]) A. Julg, *J. Chim. Phys.*, (sous presse).
([4]) *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1338.
([5]) A. Julg et A. Pullman, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 459.
([6]) Pour des détails, *voir* A. Pullman, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

TABLEAU I.

A_g				B_u			
	sans interaction.	avec interaction.	Poids dans E_0 (%).		sans interaction.	avec interaction.	Poids dans E_1^{23} (%).
E_0	—48,8	—51,0	87				
E_1^{13}	—38,7	—43,9	0	E_1^{23}	—40,7	—41,4	95
E_1^{24}	—37,9	—40,2	0	E_1^{14}	—36,3	—37,5	0
E_2^{23}	—37,3	—37,6	5	E_2^{1233} ...	—31,4	—36,3	1
E_2^{13}	—31,6	—35,5	1	E_2^{2234} ...	—30,8	—32,4	2
$E_2^{1234}(b)$.	—30,7	—35,5	0	$E_3^{122,433}$.	—27,0	—30,2	1
E_2^{24}	—30,6	—34,4	1	E_2^{1134} ...	—26,2	—27,1	0
E_2^{14}	—27,2	—16,0	1	E_2^{1244} ...	—25,8	—21,6	0
$E_2^{1234}(a)$.	—25,4	—14,3	5	$E_3^{112,443}$.	—21,2	—13,2	1

TABLEAU II.

	Charges électriques.	Premières transitions (eV). $^1A_g \to {}^1B_u$.	$^1A_g \to {}^1A_g$.	Intensités.
Sans interaction	$q_1 = 0,975$; $q_2 = 1,025$	8,1	10,1	1,04
Avec interaction	$q_1 = 0,979$; $q_2 = 1,021$	9,6	7,1	0,44
Valeurs expérimentales...	— —	6 (4)	7,2 (4)	0,53 (7)

L'ensemble de ces résultats fait ressortir les faits suivants :

a. Bien que l'on soit parti des « meilleures orbitales possibles » pour la configuration fondamentale, *l'interaction des configurations a encore pour effet d'abaisser l'énergie de cet état de* 2,2 eV. Cependant la configuration fondamentale a encore le poids considérable de 87 %. En accord avec ce dernier résultat, *les charges électriques sont très peu modifiées par l'introduction des configurations excitées,* contrairement aux prédictions de Coulson et Jacobs (8), qui annonçaient une inversion de la polarité lors de l'introduction de l'interaction configurationnelle. Cette constatation est rassurante quant à la validité des résultats obtenus pour les grandeurs des moments dipolaires par la méthode du champ moléculaire self-consistent.

b. Malgré l'introduction de toutes les configurations, l'état le plus bas de symétrie B_u n'est que très peu abaissé par l'interaction (0,66 eV), si bien que la valeur de la première transition $^1A_g \to {}^1B_u$, qui est assimilable à la transition $N \to V_1$, n'est pas améliorée mais *s'éloigne* de la valeur expérimentale. Ce fait n'est pas nouveau (9) mais est encore accentué dans le cas d'orbitales de départ self-consistentes.

(7) R. S. MULLIKEN et C. A. RIEKE, *Rep. Prog. Phys.*, 8, 1941, p. 231.
(8) C. A. COULSON et J. JACOBS, *Proc. Roy. Soc.*, *A*, 206, 1951, p. 287.
(9) J. SERRE et A. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 447.

c. Le premier singulet excité A_g est, en revanche, notablement abaissé par l'interaction, si bien que la transition assimilable à $N \rightarrow V_2$ atteint une valeur tout à fait comparable à la valeur expérimentale. Le fait qu'elle se trouve numériquement inférieure à $N \rightarrow V_1$ semble dû à la mauvaise approximation que l'on a pour les états B_u (6).

d. Comme toujours, l'interaction des configurations améliore les valeurs des intensités d'absorption, le calcul montrant ici que cela vient essentiellement de l'introduction des configurations excitées dans la fonction d'onde de l'état fondamental.

CHIMIE THÉORIQUE. — *L'étude du diacétylène par la méthode du champ moléculaire self-consistent.* Note de Mme **Josiane Serre**, présentée par M. Louis de Broglie.

Continuant nos recherches sur les composés acétyléniques (1), nous avons appliqué la méthode du champ moléculaire self-consistent (2) au diacétylène. Nous avons adopté les conventions habituelles : les huit électrons mobiles de la molécule sont décrits par des combinaisons linéaires d'orbitales hydrogénoïdes $2p\pi$, complexes, π_+ et π_-, de charge effective $Z = 3,18$; les autres électrons de la molécule sont inclus dans le squelette. Les intégrales à trois et quatre centres on été introduites et calculées par la formule de Sklar (3), y compris celles du type $(\pi_+\pi_-; \pi_-\pi_+)$ (4).

Nous avons désigné par X_1, X_3, X_5, X_7, respectivement les orbitales du type π_+ des carbones *a*, *b*, *c*, *d*, et par X_2, X_4, X_6, X_8, les orbitales correspondantes du type π_- et nous avons adopté les distances $ab = cd = 1,207$ Å et $bc = 1,375$ Å (5). La molécule appartient au groupe de symétrie $D_{\infty h}$. Les I_{pq} et G_{pq}, donc les L_{pq}, reflètent la symétrie moléculaire. Les I_{pq} et G_{pq} entre orbitales de parité différente sont nuls; il en est donc de même pour les L_{pq}. Le tableau I contient les résultats obtenus.

Tableau I.

Orbitales moléculaires.	Symétrie.	e_i (eV), à W_{2p} près.
$\varphi_1 = \varphi_2 = 0,3534(X_1 + X_7) + 0,4492(X_3 + X_5)$	Π_u	— 4,30
$\varphi_3 = \varphi_4 = 0,4841(X_1 - X_7) + 0,4270(X_3 - X_5)$	Π_g	— 1,23
$\varphi_5 = \varphi_6 = 0,6606(X_1 + X_7) - 0,4918(X_3 + X_5)$	Π_u	12,98
$\varphi_7 = \varphi_8 = 0,5904(X_1 - X_7) - 0,7825(X_3 - X_5)$	Π_g	16,68

(1) J. Serre et A. Pullman, *J. Chimie Phys.*, 50, 1953, p. 447.

(2) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 69.

(3) *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 984.

(4) Pour une justification, voir J. Serre, *J. de Chimie Phys.*, à paraître.

(5) A. Vallance-Jones, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 860.

Dans l'état fondamental, les électrons occupent par paires les niveaux 1, 2, 3, et 4 du tableau I et ont une énergie totale $W_\pi = 8W_{2p} - 264,81$ eV dont la différence avec l'énergie W_K de la structure à triples liaisons localisées donne la contribution des électrons π à l'énergie de résonance verticale du diacétylène : $E_R = 0,455$ eV, valeur supérieure à celle obtenue pour le butadiène ([6]) (0,3 eV) mais inférieure à son double; ce résultat semble indiquer que chaque électron π d'une molécule acétylénique est moins délocalisé qu'un électron π d'une molécule éthylénique.

La distribution des charges électriques est la suivante : $q_a = q_d = 1,939$; $q_b = q_c = 2,061$. Dans le butadiène, on aurait : $q_a = q_d = 0,969$; $q_b = q_c = 1,031$ pour l'isomère *s-cis*; $q_a = q_d = 0,975$; $q_b = q_c = 1,025$ pour l'isomère *s-trans* ([7]). Le premier potentiel d'ionisation, égal à l'énergie de l'orbitale 3 ou 4 est : $I_1 = -W_{2p} + 1,23 = 12,14$ eV, si l'on adopte la valeur $W_{2p} = -10,91$ eV ([8]). Cette valeur n'est pas très satisfaisante [valeur expérimentale : 10,79 eV ([9])] mais reste inférieure à la valeur trouvée pour l'acétylène, calculée dans les mêmes conditions. [Les mêmes calculs, conduits pour $Z = 3,43$, donnent de meilleurs résultats pour le potentiel d'ionisation de ces deux molécules. Pour une discussion détaillée, *voir* ([4])].

Le tableau II contient les symétries des douze singulets monoexcités et la valeur des transitions correspondantes.

TABLEAU II.

Symétrie.	Saut électronique.	N→V eV.	Symétrie.	Saut électronique.	N→V eV.
Σ_u^-	3-5	5,64	Σ_u^-	1-7	11,71
Δ_u	3-6	5,96	Δ_u	1-8	11,92
Σ_g^-	1-5	8,67	Σ_u^+	3-5	12,65
Σ_g^-	3-7	8,99	Σ_g^+	1-5	15,37
Δ_g	1-6	9,00	Σ_g^+	3-7	15,67
Δ_g	3-8	9,28	Σ_u^+	1-7	15,98

Le singulet et le triplet Σ_u^- étant dégénérés, la transition $\Sigma_g^+ \to {}^1\Sigma_u^-$ peut être identifiée, sans correction, à la transition $N \to V_1$: on obtient un effet bathochrome de cette transition par rapport à la valeur obtenue pour le butadiène ([7]) : $N \to V_1 = 7,8$ (*cis*) et 8,2 (*trans*). Par rapport à l'acétylène, calculé dans les mêmes conditions ($N \to V_1 = 5,54$ eV), on constate un léger effet hypsochrome, alors que les valeurs expérimentales, très proches également l'une de l'autre, indiquent un léger effet bathochrome. [$N \to V_1 = 5,04$ eV pour le diacé-

([6]) R. S. MULLIKEN et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1271.

([7]) Calculées à partir des données de R. S. MULLIKEN et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1338.

([8]) R. S. MULLIKEN, *J. Chimie Phys.*, 46, 1949, p. 497.

([9]) A. D. WALSH, *Quart. Rev.*, 2, 1948, p. 81.

tylène ([10]); 5,23 eV pour l'acétylène ([11])]. Cette difficulté est peut-être due aux approximations inévitables adoptées dans le calcul des intégrales multicentriques. Mais il est possible également que cela provienne de la surestimation des intégrales monocentriques, inhérente à la méthode ([12]) ([4]).

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Le processus élémentaire des réactions organiques. Sur une question de nomenclature.* Note de M. **Charles Prévost**, présentée par M. Paul Pascal.

Il est incontestable que l'École anglaise, plus particulièrement celle de C. K. Ingold ([1]) a apporté, à la connaissance du processus élémentaire des réactions organiques une contribution d'importance primordiale. Il convient donc de ne pas trop s'écarter de la ligne tracée par cette École, mais il n'est interdit ni de formuler certaines critiques, ni de rechercher quelques éclaircissements.

Prenons l'exemple simple d'une réaction d'échange entre un composé organique RX et une molécule minérale AY, ionisable au sens d'Arrhénius. La substitution $RX + AY \rightarrow RY + AX$, est considérée comme électrophile si la rupture de la covalence RX est hétérolytique en faveur de R : $(RX \rightarrow R^-, X^+)$ et comme nucléophile si cette rupture hétérolytique est en faveur de X : $(RX \rightarrow R^+, X^-)$. On arrive donc facilement à la notion de *substitution* électrophile ou de *substitution* nucléophile. Mais j'insiste sur le fait que ces expressions n'impliquent que le *bilan* réactionnel et non un *mécanisme* de réaction.

L'École anglaise tend à confondre les deux choses, puisqu'elle admet que la substitution nucléophile, par exemple, ne saurait suivre que deux voies principales : la voie SN_1 où la phase lente serait la dissociation de RX en R^+, X^-, et la voie SN_2 où la phase lente serait la formation d'un complexe intermédiaire entre RX et Y^-.

A vrai dire, si le mécanisme SN_2 ne soulève aucune objection d'ordre cinétique, il est loin d'en être ainsi pour le mécanisme SN_1, et, de fait, il n'est aucun exemple de réaction pour laquelle un ordre 1 ait pu être mis en évidence *directement* et les arguments indirects invoqués en faveur d'un ordre 1 réel sont loin d'être incontestables.

Si l'on considère la réaction d'échange la plus générale :

$$A^{\ominus} - B^{\oplus} + A'^{\ominus} - B'^{\oplus} \rightarrow A^{\ominus} - B'^{\oplus} + A'^{\ominus} - B^{\oplus},$$

([10]) F. Bohlmann, *Ber.*, 84, 1951, p. 785.

([11]) W. King et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2740.

([12]) W. Moffitt, *Proc. Roy. Soc.* A, 210, 1951, p. 224; *voir* aussi : R. Pariser, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 568.

([1]) *Structure and mechanism in organic chemistry* (*Cornell University Press*, 1953, exposé d'ensemble.)

il est évident que tant que l'on n'a rien précisé sur la nature de A, A', B, B', il est indifférent de la classer comme *substitution* nucléophile ou comme *substitution* électrophile. Cependant s'il est possible de démontrer que la phase lente du processus élémentaire est l'attaque de $A'^{\ominus} - B'^{\oplus}$ par A^- ce sera une *attaque nucléophile*; si au contraire cette phase lente est l'attaque de $A^{\ominus} - B^{\oplus}$ par B'^+ ce sera une *attaque électrophile*.

Si l'on suppose maintenant que A, A', B', sont des radicaux minéraux et B un radical organique, ces deux *attaques*, dont l'une est électrophile, l'autre nucléophile apparaîtront du point de vue étroit de l'organicien, comme des *substitutions nucléophiles*.

Mais on peut aussi admettre que la phase lente du processus est l'ionisation de $A^{\ominus} - B^{\oplus}$ en A^-, B^+, que $A'^{\ominus} - B'^{\oplus}$ soit ionisé au sens d'Arrhénius, ou que l'attaque nucléophile ou électrophile de $A'^{\ominus} - B'^{\oplus}$ par A^- ou B^+ soit bien plus rapide que l'ionisation de $A^{\ominus} - B^{\oplus}$. Tous ces processus apparaissent encore à l'organicien comme des substitutions nucléophiles, auxquelles je me limiterai ici.

Ces mécanismes ne sont pas tous équivalents en ce qui concerne les conséquences stériques ou structurales. Toutefois l'attaque nucléophile de $A^{\ominus} - B^{\oplus}$ par B'^+, tout comme ceux des processus unimoléculaires qui supposent l'ionisation lente de $A^{\ominus} - B^{\oplus}$, et, ou bien l'ionisation préalable de $A'^{\ominus} - B'^{\oplus}$, ou bien l'attaque électrophile rapide de $A'^{\ominus} - B'^{\oplus}$, par A^- se terminent, par l'union de B^+ et A'^-. Si B^+ est l'ion carbénium (ou l'ion mésomère) les conséquences stériques ou structurales sont identiques dans les trois cas. Il s'ensuit que le processus biparticulaire pour lequel je propose la notation PE_2 (processus électrophile biparticulaire) et les processus unimoléculaires P_1, que l'École anglaise confond sous le sigle SN_1 (substitution nucléophile unimoléculaire), bien qu'essentiellement différents, *ne peuvent être distingués par leurs conséquences stériques ou structurales* (racémisation ou synionie parfaite).

Le sigle PN_2 représentera symétriquement l'attaque de la molécule organique par une particule nucléophile.

Parmi les processus unimoléculaires il y a lieu d'envisager aussi ceux dont la phase rapide serait l'attaque de la molécule $A'^{\ominus} - B'^{\oplus}$ par l'ion carbénium (ou l'ion mésomère) $B^+(P'_1)$. Je ne saurais affirmer qu'il en existe; il est vraisemblable qu'ils conduiraient eux aussi à la racémisation si B^+ est un reste asymétrique, et à une synionie parfaite si B^+ est un ion mésomère, mais avec des proportions de métamères BA' différentes de celles engendrées dans l'hypothèse d'un processus P_1 ou PE_2.

Ayant montré que dans des conditions bien déterminées, les réactions : $RCl + AgX \rightarrow RX + AgCl$, sont du type PE_2 (²) et, tout en constatant que des mécanismes PE_2 (ou autres) sont à envisager pour des nombreuses réac-

(²) Ch. Prévost, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 288.

tions que l'École anglaise considère comme du type SN_1, je ne suis cependant pas autorisé à généraliser, et à nier la possibilité des types P_1, P'_1, mais je crois devoir insister sur la confusion qu'implique l'emploi du même symbole S pour désigner à la fois le *bilan* de l'opération et son *mécanisme*. L'emploi des lettres S et P ferait cesser cette confusion.

Bien entendu, je fais toutes réserves sur l'exclusivité des processus P_1, P'_1, PN_2 et PE_2, des attaques entre molécules entières ou des processus triparticulaires ([3]) ne paraissant pas impossibles.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'orientation d'une sous-structure fine observée au microscope électronique sur les faces des cristaux de l'aluminium et de ses alliages*. Note ([*]) de M. **Pierre Bussy**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Nous avons déjà indiqué ([1]), ([2]) qu'une sous-structure apparaît sur l'aluminium et ses alliages polis électrolytiquement. Cette sous-structure, que l'on observe seulement au microscope électronique, présente suivant les cas l'aspect d'une fine striation ou celui de cellules allongées. Nous avons indiqué que l'orientation générale varie sur un même échantillon d'un cristal à l'autre. Dans cette Note, nous nous sommes proposé de préciser cette orientation par rapport à celle de la face d'attaque du cristal.

Dans le cas de l'aluminium pur ou de l'aluminium de pureté technique, il suffit de faire apparaître simultanément par une attaque convenable la sous-structure et des figures de corrosion aussi bien développées que possible. Par exemple, la figure 1 nous montre la face d'un cristal d'aluminium pur sensiblement parallèle au plan (110). Nous observons que la direction d'allongement de la sous-structure est parallèle à l'arête du dièdre formé par les deux faces (100) de la figure d'attaque, c'est-à-dire que cette direction serait parallèle à [110] ou à [100].

Dans le cas des alliages aluminium-cuivre, la technique précédente est difficile à utiliser parce que l'attaque provoque l'apparition d'un très grand nombre de piqures qui masquent le phénomène. Nous avons alors utilisé comme repère de l'orientation le précipité de la phase $\theta'(Al_2Cu)$. Par un revenu de courte durée à 350° il se localise dans les plans (100). Ainsi, sur la figure 2, où l'on observe une seule direction de la structure fine, on a toujours des particules alignées parallèlement ou perpendiculairement à la direction de la sous-structure.

([3]) C. Gardner Swain, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1948, p. 1119.

([*]) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) P. Bussy et G. Chaudron, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2323.

([2]) P. Bussy, *Revue de Métallurgie*, **50**, 1953, p. 629-634.

Sur la figure 3 on observe deux directions principales de la structure fine et on trouve les lignes de particules du précipité qui sont situées paral-

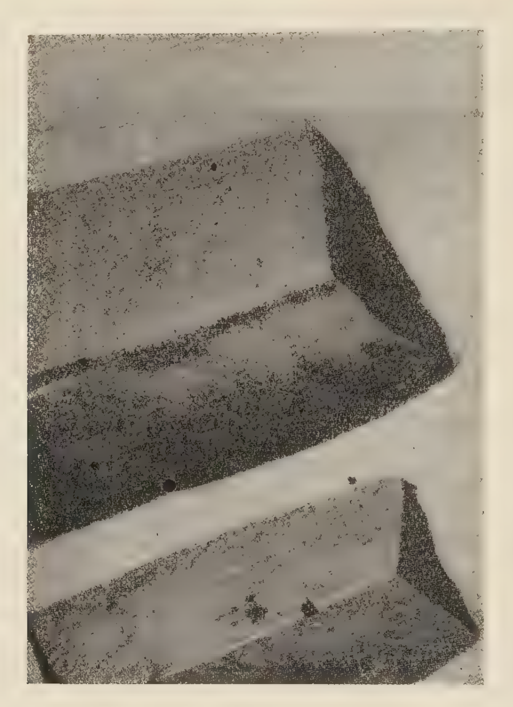


Fig. 1.

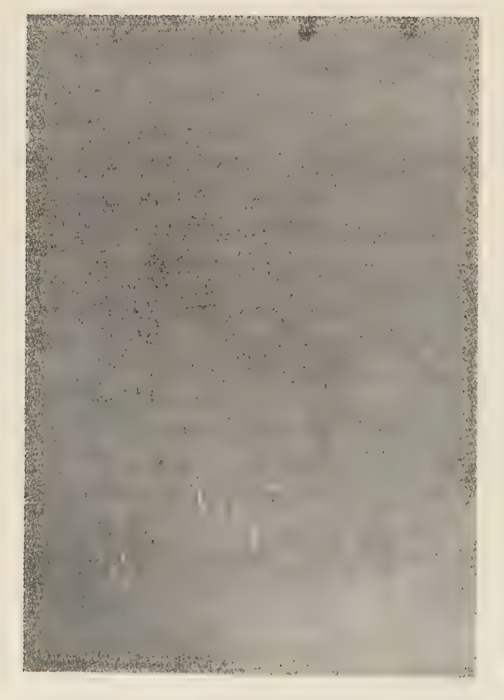


Fig. 2.



Fig. 3.

lèlement à l'une et à l'autre de ces directions, mais également suivant la perpendiculaire à la bissectrice de l'angle des deux directions précédentes.

Dans une Note récente, P.-A. Jacquet [3] montre une structure analogue bien que plus fine, sur les cristaux de laiton α et il a précisé que la direction de cette sous-structure est parallèle à l'une des arêtes des figures d'attaque.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans le groupe du naphtacène* (I). *Dérivés fonctionnels monosubstitués. Formyl-9- et cyano-9-naphtacènes.* Note de M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation du naphtacène avec le N-méthylformanilide, en présence de $POCl_3$, conduit au formyl-9-naphtacène. L'aldoxime correspondante se laisse déshydrater, par $(CH_3CO)_2O$, en cyano-9-naphtacène identique à celui qui résulte de l'action de CuCN sur le bromo-9-naphtacène. Les mesures d'absorption ont permis de préciser la structure des produits formés lors de la photooxydation des solutions alcooliques.

Abstraction faite des produits de substitution halogénés ou hydroxylés, les dérivés fonctionnels du naphtacène ne semblent pas avoir été étudiés jusqu'ici, bien que les travaux de M. Dufraisse sur les photo-oxydes aient depuis longtemps signalé cet hydrocarbure à l'intérêt des chimistes. Poursuivant des recherches spectrales dans la série aromatique, j'ai été conduit à préparer un certain nombre de dérivés naphtacéniques *méso*-substitués. Je décrirai brièvement dans la présente Note l'aldéhyde et le nitrile. La condensation du naphtacène (I) avec le N-méthylformanilide, en présence d'oxychlorure de phosphore, conduit avec un bon rendement au formyl-9-naphtacène (II) qui se combine aisément aux réactifs habituels des aldéhydes. La déshydratation de l'aldoxime (III), à l'aide de l'anhydride acétique, permet d'obtenir, sans difficulté, le cyano-9-naphtacène (IV) qui se distingue par sa résistance aux agents d'hydrolyse et de saponification. La position *méso* des groupements fonctionnels dans les substances étudiées a été établie par la synthèse : le cyanonaphtacène résultant de la condensation du bromo-9-naphtacène (V) avec le cyanure cuivreux est identique à celui obtenu par la déshydratation de l'aldoxime. Le point de fusion du mélange ne subit aucune dépression et les spectres d'absorption sont les mêmes.

(Formule : naphtacène substitué en 9 par X ; positions numérotées 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12.)

(I) X = H,	(IV) X = C≡N,
(II) X = CH=O,	(V) X = Br,
(III) X = CH=NOH,	(VI) X = COOH.

La couleur des solutions des substances étudiées s'atténue à la lumière, à

[3] *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1248.

l'air, mais on n'observe pas de décoloration complète. Ainsi les solutions alcooliques, qui sont rouges pour l'aldéhyde et orangées pour le nitrile, pâlissent progressivement pour devenir jaunes. L'étude spectrographique du phénomène a permis d'établir d'une manière certaine la structure des produits de photo-oxydation présents dans les solutions stabilisées. Il s'agit dans les deux cas cités non pas des peroxydes mais des quinones bien caractérisées qui présentent des courbes d'absorption très proches de celle de la naphtacène-quinone-9.10. La transformation de l'aldéhyde est presque complète au bout d'un mois.

Substance.	Solvant, concentration.	Positions (Å) et intensités (Log ε) approximatives des maxima des bandes principales. Solutions fraîches.	Solutions après 30 jours.
—CH=O.....	Alcool N/2000	5060 (3,65); 4065 (3,58); 3830 (3,18); 2865 (5,07); 2600 (4,55).	3995 (3,60); 2945 (4,37); 2815 (4,48).
—C≡N.......	Alcool N/5000	4835 (3,80); 4000 (3,87); 3780 (3,40); 3590 (3,12); 3005 (4,07); 2795 (5,27); 2555 (4,45).	3905 (3,48); 2925 (4,37); 2805 (4,63).
Naphtacène-quinone-9.10.	Alcool N/2000	3960 (3,75); 2940 (4,50); 2820 (4,52).	

Partie expérimentale. — *Formyl-9-naphtacène* $C_{19}H_{12}O$ (II). — A un mélange de 32 g de N-méthylformanilide et 24 cm³ d'*o*-dichlorobenzène on ajoute d'abord, peu à peu, 32 g de $POCl_3$, puis en une seule fois 27 g de naphtacène. Après avoir chauffé 4 h à 100° et laissé refroidir, on verse le mélange dans une solution aqueuse de CH_3—COONa et entraîne à la vapeur d'eau. La masse résineuse non entraînable est purifiée par lavage à l'alcool et cristallisation dans le benzène ou dans le cyclohexane. Rdt 21 g (70 %). L'aldéhyde se présente en cristaux rouge grenat facilement solubles dans le benzène, peu solubles dans l'alcool et le cyclohexane. F 148°. Trouvé %, C 88,97 et 88,62; H 4,75 et 4,74; calculé %, C 89,06; H 4,68. On isole à côté de l'aldéhyde des traces d'une substance moins soluble qui cristallise dans le benzène en fines aiguilles rouge brun fondant à 243°. D'après le spectre d'absorption et la composition centésimale il pourrait s'agir d'*acide naphtacène-carbonique*-9 (VI) $C_{19}H_{12}O_2$. Trouvé %, C 84,32; H 4,40; calculé %, C 83,82; H 4,41. Toutefois, le produit étant insoluble dans les alcalis, cette constitution doit être envisagée avec réserve. *Oxime* $C_{19}H_{13}ON$ (III). Obtenue selon la technique habituelle, en présence de CH_3—COONa. Cristaux orangés (Benzène). F 202°. Trouvé %, C 84,57 et 84,02; H 5,26 et 5,21; N 4,91 et 4,75; calculé %, C 84,13; H 4,79; N 5,16.

Cyano-9 *naphtacène* $C_{19}H_{11}N$ (IV). — 1° *Par déshydratation de l'oxime de formyl*-9 *naphtacène :* un mélange de 16 g d'oxime et de 80 cm³ de $(CH_3CO)_2O$

est chauffé à reflux pendant un quart d'heure. Par refroidissement de la solution la plus grande partie du nitrile cristallise. On essore, lave à l'alcool et purifie au sein d'acide acétique. Le filtrat initial et l'alcool de lavage sont soumis à un entraînement à la vapeur d'eau et le résidu non entraînable est purifié comme la fraction principale. Rdt 13,4 g (90 %). Après une nouvelle cristallisation dans l'alcool, le nitrile se présente sous forme de petites aiguilles rouges. F 190°. Il est peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique, facilement soluble dans le benzène. Trouvé %, C 89,92 et 90,06; H 4,84 et 4,86; N 5,82 et 5,76. Calculé %, C 90,11; H 4,36; N 5,53. Au cours de la purification, j'ai isolé des traces de dihydro-9.10 naphtacène et de naphtacène-quinone-9.10.

2° *A partir de bromo-9 naphtacène :* 3,5 g de bromure, 1,25 g de CuCN et 1,1 cm³ de pyridine sèche sont chauffés à 215-225°, pendant 11 h. La masse encore tiède est triturée avec un mélange d'ammoniaque dilué et de benzène. Après avoir filtré, on lave l'extrait benzénique successivement à NH_4OH et HCl dilués puis à l'eau. Par évaporation il abandonne le nitrile sous forme de cristaux rouges (0,7 g). Purifiés au sein d'alcool, ils fondent à 190° et sont parfaitement semblables à ceux obtenus à partir de l'aldoxime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des échangeurs d'ions sur la condensation de la cyclohexanone avec quelques aldéhydes aliphatiques.* Note de

Mlle **Paulette Lambert**, MM. **Georges Durr** et **Gérard Millet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs étudient la condensation de la cyclohexanone sur des aldéhydes aliphatiques en présence d'échangeurs de cations.

Dans un précédent travail, l'un de nous [1] a étudié l'action de la cyclohexanone sur la benzaldéhyde en présence de différents échangeurs d'ions. Nous avons étendu ce travail à certains aldéhydes aliphatiques, soit avec les échangeurs d'anions, soit avec les échangeurs de cations; les échangeurs d'anions ne nous ayant pas donné des résultats satisfaisants, nous n'exprimerons ici que les résultats obtenus avec les échangeurs de cations. Nous avons choisi l'Amberlite IR 120 (résines SO_3H^-). D'après les auteurs qui ont étudié ces condensations, il apparaît qu'elles sont très difficiles à obtenir par les méthodes habituelles, à la soude aqueuse ou alcoolique qui sont les agents les plus employés de crotonisation.

Garland et Reid [2] affirment : « Que dans les cas des aldéhydes propylique, butylique et heptylique, il se déclenche une vive réaction dans laquelle l'aldéhyde se condense sur elle-même, la cyclohexanone restant inaltérée ».

---

(1) G. Durr, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1571.

(2) *Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 2335.

Vavon et Mitchovitch [3] signalent les mêmes difficultés mais ont pu préparer l'éthylidène et la propylidène cyclohexanone. On verra que les échangeurs de cations nous ont permis d'étendre à des aldéhydes plus lourds cette crotonisation. Les rendements sont faibles mais acceptables puisque la partie de cyclohexanone qui ne réagit pas est presque totalement récupérable.

La méthode a été appliquée d'abord à l'acétaldéhyde, pour contrôle et, dans les mêmes conditions, au butanal et à l'œnanthol.

Mode opératoire. — La cyclohexanone et l'aldéhyde sont mélangés à poids égal avec 30 % d'Amberlite IR 120, à reflux sur bain de sable dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et d'un appareil de Dean Stark permettant d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation. La réaction est maintenue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'évolution d'eau.

Action de la cyclohexanone sur l'acétaldéhyde. — On obtient une faible quantité d'un produit de condensation dont les constantes sont : $É_8$ 115°; n_D^{22} 1,498; semicarbazone F 192°.

Ces constantes correspondent à celles trouvées pour la condensation de la cyclohexanone sur l'acétaldéhyde en présence de soude [3]. Il semble qu'on peut conclure à l'identité des deux produits et que nous sommes bien en présence de l'éthylidène cyclohexanone.

Action de la cyclohexanone sur le butanal. — On obtient une quantité un peu plus importante de butylidène cyclohexanone, produit de condensation dont les constantes sont : $É_3$ 95-100°; n_D^{22} 1,4800.

La dinitro-2.4-phénylhydrazone F 134°; la semicarbazone F 138°.

Action de la cyclohexanone sur l'œnanthol. — On obtient l'œnanthylidène cyclohexanone, produit de condensation dont les constantes sont : $É_3$ 110-116°; n_D^{22} 1,484.

La dinitro-2.4-phénylhydrazone F 128°; la semicarbazone F 142°.

Tous les points de fusion ont été pris au bloc Maquenne.

Conclusions. — Il semble que l'échangeur de cations Amberlite IR 120 permet les condensations des aldéhydes aliphatiques avec certaines cétones cycliques impossibles avec les méthodes employées précédemment.

— Ces condensations se font mieux à chaud qu'à la température ambiante; cependant il faut éviter d'élever la température trop au delà de 100°. En chauffant davantage, les proportions de cyclohexylidène cyclohexanone et de résines augmentent au détriment du corps cherché.

— Dans tous ces cas, nous pouvons conclure que la fonction cétone de la cyclohexanone n'entre pas en réaction et que l'oxygène de la molécule d'eau éliminée est fournie par les groupements aldéhydiques.

---

(3) *Bull. Soc. Chim.*, (4), 45, 1929, p. 964.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des échangeurs de cations sur la condensation de l'aldéhyde benzoïque avec divers cyclohexanols.* Note de MM. **Pierre Mastagli**, **Zafiri Zafiriadis** et Mlle **Germaine Lagrange**, présentée par M. Marcel Delépine.

D'après le présent travail, les échangeurs de cations se sont montrés catalyseurs dans la formation de dibenzilidène-cyclohexanones à partir d'un mélange d'aldéhyde benzoïque et de quelques cyclohexanols.

Dans des Notes précédentes, nous avons étudié l'action des échangeurs de cations sur l'aldéhyde benzoïque en présence d'alcools aliphatiques puis de polyols (1), (2).

Dans ce travail, nous avons étudié l'action des échangeurs de cations sur un mélange d'aldéhyde benzoïque et successivement de l'orthométhylcyclohexanol, le métaméthylcyclohexanol, le paraméthylcyclohexanol, le cyclohexanediol-1.4, le cyclohexanediol-1.3 et le cyclohexanediol-1.2. Nous avions déjà montré que le cyclohexanol avec l'aldéhyde benzoïque en présence d'échangeur de cations conduit à la formation de dibenzylidène-cyclohexanone (3).

1° *Action sur les méthylcyclohexanols.* — 50 g d'aldéhyde benzoïque, 25 g d'une méthylcyclohexanol sont chauffés en présence de 10 g d'échangeur de cations (du type résine phénolique sulfoné) au bain d'huile à 130-140° jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de vapeur d'eau (3 à 4 h). On filtre pour enlever l'échangeur et l'on enlève l'excès d'aldéhyde benzoïque par distillation. Il cristallise, dans le cas des méta et para méthylcyclohexanols, de la dibenzylidène-méthylcyclohexanone. Mais la réaction ne se produit pas avec l'ortho. Dans ce cas, il est probable que l'oxydation est empêchée stériquement et que la condensation ne peut se faire sur l'alcool lui-même.

Méthaméthylcyclohexanol + aldéhyde benzoïque → méthyl-1 dibenzylidène-2.4 cyclohexanone-3.

```
                 O
                 ||
                 C
              /     \
C6H5—CH=C              C=CH—C6H5
           |           |    / H
       H2C             C
              \     /       \ CH3
                CH2
```

F 115° (4)

Analyse.	C (%).	H (%).
Trouvé........	87,23	6,92
Calculé	87,50	6,94

(1) G. Lagrange, P. Mastagli et Z. Zafiriadis, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 616.

(2) P. Mastagli, Z. Zafiriadis et G. Lagrange, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 187.

(3) P. Mastagli, Z. Zafiriadis, Durr, Floc'h et G. Lagrange, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 693.

Paraméthylcyclohexanol + aldéhyde benzoïque
→ méthyl-1 dibenzylidène-3.5 cyclohexanone-4.

```
                     O
                     ‖
                     C
                   /   \
C6H5—CH=C               C=CH—C6H5
          |              |
       H2C               CH2
                   \   /
                     C
                    / \
                   H   CH3
```

F 99° (¹)

Analyse.	C (%).	H (%).
Calculé	87,50	6,94
Trouvé	86,54	7,39

2° *Action sur les cyclohexanediols.* — 50 g d'aldéhyde benzoïque, 25 g de cyclohexanediol sont chauffés en présence de 10 g d'échangeur de cations (du type résine phénolique sulfoné) au bain d'huile à 140-150° jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de vapeur d'eau (3 à 4 h). On filtre pour enlever l'échangeur et l'on enlève l'excès d'aldéhyde benzoïque. Il cristallise de la dibenzylidène-cyclohexanedione dans le cas du cyclohexanediol-1.4.

Dans le cas des cyclohexanediols-1.3 et 1.2, il n'y a aucune réaction.

Cyclohexanediol-1.4 + aldéhyde benzoïque
→ Dibenzylidène-3.6 cyclohexanedione-1.4.

```
                     O
                     ‖
                     C
                   /   \
C6H5—CH=C               CH2
          |              |
       H2C               C=CH—C6H5
                   \   /
                     C
                     ‖
                     O
```

F 138°.

Analyse.	C (%).	H (%).
Calculé	83,33	5,55
Trouvé	82,25	5,90

Conclusions. — 1° Nous pouvons constater que les échangeurs de cations comme dans les cas précédents, se montrent bons catalyseurs dans la condensation de l'aldéhyde benzoïque avec les alcools.

2° Dans les expériences faites, le rendement n'est que de 20 à 30 %, mais comme dans la formation d'acétals à partir des alcools aliphatiques et des polyols, il ne se forme pas de résines. Par conséquent, on peut récupérer la partie du cyclohexanol et de l'aldéhyde qui n'a pas réagi et l'on peut recommencer l'opération avec une nouvelle quantité d'échangeur.

(¹) VORLÄNDER, *Berichte der Chem. Gesel*, 54, 1921, p. 2262.

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Sur l'élimination de l'oxygène au cours de la pyrolyse des houilles.* Note (*) de MM. **Constantin Georgiadis** et **Gilbert Gaillard**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'étude du départ de l'oxygène, au cours de la pyrolyse des charbons, montre que cet élément est associé étroitement aux phénomènes physicochimiques qui accompagnent la cokéfaction.

Il a été montré par l'un de nous [1] que les propriétés essentielles des houilles dépendent étroitement de l'indice des matières volatiles et de la teneur en oxygène.

L'influence de ce dernier facteur ayant été peu étudiée, nous avons jugé bon d'examiner pour quelques charbons comment varie, au cours de la pyrolyse, la teneur en oxygène à diverses températures. Pour cela on chauffe la houille à vitesse constante (10°/mn) sous courant d'azote purifié et on suit, au cours de la carbonisation, le départ de l'oxygène [par analyse directe [2]] et des matières volatiles (par perte de poids).

Les charbons étudiés proviennent soit du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais : un charbon à coke, deux charbons gras, un flambant gras, soit du Bassin de Lorraine : un gras B frais et un gras B oxydé préalablement; leurs teneurs initiales en oxygène sont respectivement de : 3,25, 4,50, 5,25, 7,90, 9,50 et 11,50 %.

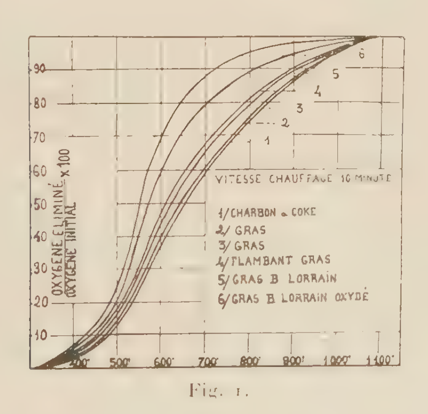


Fig. 1.

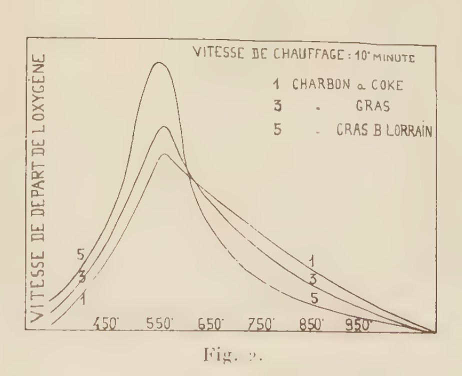


Fig. 2.

On a d'abord représenté (*fig.* 1) les courbes de variations du pourcentage de l'oxygène libéré en fonction de la température de pyrolyse. Elles présentent la même allure et leur classement est le même que celui que l'on

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) C. Georgiadis, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Lille, 1944.

(2) C. Georgiadis, *Chaleur et Industrie*, **335**, 1953, p. 159-162.

peut établir, pour ces charbons, en se basant sur leur teneur initiale en oxygène. On remarque encore que toutes ces courbes convergent vers 1 100°, température pour laquelle l'oxygène est éliminé complètement des charbons.

On a tracé également les courbes représentant la variation de la vitesse d'élimination de l'oxygène en fonction de la température pour la loi de chauffe considérée (10°/mn) (*fig.* 2). Elles indiquent qu'au commencement de la pyrolyse, la vitesse de départ de l'oxygène, qui est d'autant plus élevée que la teneur initiale du charbon en oxygène est plus grande, croît d'une manière continue jusqu'à un maximum qui se situe entre 500 et 550° et décroît ensuite d'autant plus vite que le charbon est initialement moins riche en oxygène, à tel point que l'ordre de ces vitesses se trouve complètement inversé à la fin de la pyrolyse.

Ces observations peuvent être interprétées de la manière suivante. Dans le domaine de température situé avant le maximum le départ de l'oxygène pourrait correspondre à un début de décomposition des composés peroxygénés formés par l'oxygénation en surface du charbon (peroxydes —C—O—O—C— ou hydroperoxydes —C—O—O—H). Ensuite, aux températures correspondant à ce maximum, il y aurait transformation complète de ces composés oxygénés en dérivés d'un autre type, plus stables (époxyde C—O—C— par exemple) de structure comparable aux oxydes graphitiques. Enfin, au delà du maximum le départ de l'oxygène correspondrait à la rupture de ces liaisons stables carbone-oxygène avec départ complet de ce dernier élément à 1 100°.

La pyrolyse donnant lieu, comme on le sait, à la libération de matières volatiles et à des modifications de structure du charbon, nous avons examiné s'il y avait une relation entre les grandeurs qui rendent compte de ces phénomènes et la vitesse de départ de l'oxygène.

Une comparaison a été faite d'abord avec la variation de la vitesse de départ des matières volatiles en fonction de la température qui, elle aussi, passe par un maximum [*voir* (¹)]. Ainsi, pour le charbon gras B Lorrain riche en oxygène, on constate que ce maximum est en deça (420°) du maximum de vitesse de départ de l'oxygène (vers 500°), tout comme le point de resolidification P. R. (450°). (*Voir* figure 3 se rapportant à la vitesse de chauffe utilisée en général dans les fours à coke, 2°/mn.)

D'autre part, l'étude, au moyen des rayons X, des variations de structure au cours de la pyrolyse a montré que la dimension C des cristallites pour deux charbons très différents, le charbon à coke et le charbon gras B Lorrain, passe par un maximum au voisinage de 500° [*fig.* 4 et *voir* également Riley (³)], c'est-à-dire dans le domaine de température correspondant au

(³) *Ultrafine Structure of Coals and Coke*, London, 1944.

(⁴) Van Krevelen, *Fuel*, 30, 1951, p. 253-258.

maximum de vitesse du départ de l'oxygène dont il a été question plus haut. De plus, le départ très lent de l'oxygène après 600° pour le charbon gras B, riche en oxygène, explique la graphitisation plus difficile de celui-ci.

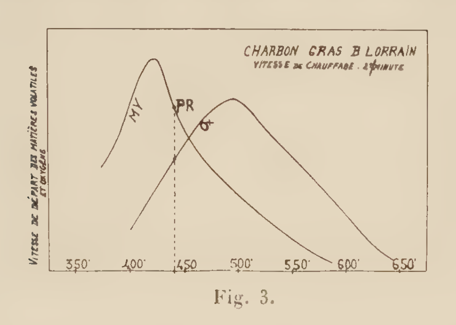


Fig. 3.

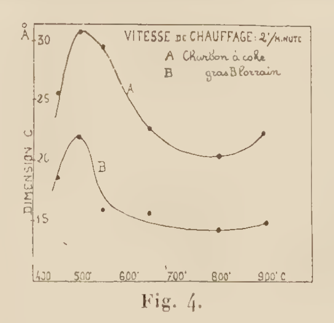


Fig. 4.

Tous ces résultats mettent en relief le rôle important que joue l'oxygène fixé au charbon dans la cokéfaction des houilles.

MINÉRALOGIE. — *La Ghassoulite, pôle magnésien de la série des Montmorillonites.* Note (*) de M. **Georges Millot**, transmise par M. Charles Mauguin.

Historique. — Les Marocains nomment « ghassoul » les terres qui servent au lavage du linge. Dans la province de Ksabi, au Maroc oriental, un gros gisement de ghassoul est exploité. Le contrefort du Moyen Atlas, qui domine la Vallée de la Moulouya et où sont percées les galeries, porte le nom de Djebel Ghassouel. La formation est sédimentaire, son âge est oligomiocène (1) et son origine est lacustre avec un faciès basique dont témoignent les calcaires à silex encaissants. Ce Ghassoul marocain est exporté de longue date.

Dès 1843, Damour (2) l'étudia et en fit l'analyse chimique. SiO_2, 55; Al_2O_3, 1,2; Fe_2O_3, 1,4; MgO, 2,8; CaO, 1,01; K_2O, 0,52; H_2O, 10,35; sable, 1,5; total, 98,98.

Damour, raisonnant sur la composition chimique de ce minéral ne veut pas l'assimiler aux saponites, car il le trouve trop pauvre en alumine. Il opte pour ce silicate de magnésie qu'on nommait autrefois Magnésite, pour l'appeler plus tard Sépiolite.

A. Lacroix (3), J. Barthoux (4), G. Migeon (5) et J. de Lapparent (6) ont conservé cette détermination.

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) A. Jeannette, *Notes et Mém. Serv. Carte Géol. Maroc*, n° 87, 1952, p. 376.

(2) *Ann. Phys. Chim.*, 8, n° 2, 1843, p. 316-321.

(3) *Minér. France*, 1, n° 95, 1893, p. 455-458.

(4) *Ann. Mines*, 1923, p. 19.

(5) *Bull. Soc. Fr.*, 59, 1936, p. 12.

(6) *IIe Congrès Mondial Pétrole*, Paris, juin 1937.

Étude aux rayons X. — Reprenant en 1949 (7) l'examen de ce sédiment par l'analyse aux rayons X j'obtenais un spectre caractéristique du groupe des Montmorillonites avec sa raie centrale très forte correspondant à une équidistance basale de 15 Å. Ayant fait agir le glycérol, un spectre typique de Montmorillonite glycérolée apparut donnant les équidistances principales suivantes : 17,5 très forte; 8,8 moyenne; 5,85 faible; 4,48 faible; 3,55 faible.

D'autres spectres faits depuis sur les échantillons communiqués par le Service Géologique du Maroc en 1948 ou prélevés sur le gisement confirmèrent cette détermination. Tous les spectres montrent que la bonne qualité de Ghassoul est formée essentiellement d'un minéral pur appartenant au groupe des Montmorillonites.

Formule structurale. — La formule chimique du minéral argileux pur contenu dans le Ghassoul peut être calculée. En assignant à chaque cation sa place dans le réseau de la Montmorillonite, on parvient au résultat suivant :

$$(OH)_2 \quad (CA_{0,07}K_{0,05})(Mg_{2,86}Fe_{0,07})(Si_{3,76}Al_{0,09})O_{10}.$$

On s'aperçoit que les quantités du fer qui remplace le magnésium, et de l'aluminium qui remplace le silicium sont inférieures à 0,1 cation. En valeur relative ces remplacements se font dans la proportion de 1 cation pour 40, ce qui est très faible.

On a donc le droit d'écrire la formule structurale :

$$(OH)_2 \quad Mg_3Si_4O_{10}.$$

Place dans la classification. — Les minéraux argileux magnésiens, du groupe de la Montmorillonite sont bien connus depuis longtemps. Ils représentent l'équivalent trioctaédrique ou octophyllite de la Montmorillonite proprement dite. Les deux types définis sont l'Hectorite et la Saponite. Leurs formules structurales sont (8) :

Hectorite $(F.OH)_2$: $(Na_{0,33})(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}$;
Saponite $(OH)_2$: $(Na_{0,33})(Mg_3)(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}$.

Dans l'Hectorite le magnésium octaédrique subit un remplacement de la part du lithium, tandis que le fluor joue le rôle d'une partie des oxhydriles. Dans la saponite le silicium tétraédrique subit un remplacement de la part de l'aluminium. D'autres variétés présentent à la fois des remplacements dans les tétraèdres et les octaèdres de la part de l'aluminium : on les nomme des Saponites alumineuses (9).

---

(7) *Géol. Appl. Prosp. Min.*, 3, 1949, p. 201.

(8) C. S. Ross et S. B. Hendricks, *Prof. Pap.*, 205, *Géol. Surv.*, 1945.

(9) C. S. Ross et S. B Hendricks, *loc. cit.*

De même que la Beidellite a été distinguée de la Montmorillonite *sensu stricto* parce que les remplacements portaient tantôt sur le tétraèdre, tantôt sur l'octaèdre, de même, la distinction entre Hectorite et Saponite paraît utile.

Mais alors, dans le cas du Ghassoul, on se trouve devant un minéral du groupe de la montmorillonite, qui ne présente pas de remplacement isotypique sensible, et ceci mérite attention. Ceci est très rare, voire même inconnu dans cette famille si homogène par la structure de sesmembres, mais si variée par leurs compositions. Et si l'un de ces membres ne comporte que du magnésium avec le silicium, on se trouve *au pôle magnésien de la série*. Donner un nom à cette variété constitue un repère intéressant. Je propose celui de Ghassoulite.

GÉOLOGIE. — *Premiers résultats d'expériences de solifluxion périglaciaire.* Note de M. **Jean Tricart**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Une cinquantaine d'alternances de gel à — 30° et de dégel à + 10° en milieu humide ont permis de provoquer une solifluxion artificielle sur une pente de 16° dans des alternances de sable fluviatile et de limon. Des microcryoturbations au contact des diverses couches ont été observées.

Des expériences poursuivies au Laboratoire de Géographie de l'Université de Strasbourg ont eu pour objet d'essayer de reproduire artificiellement des cryoturbations de versant.

a. Conditions d'expérience :

Les matériaux étudiés ont été un lehm très argileux riche en débris d'enduits de radicelles calcaires (expérience 1) et une succession de couches parallèles alternantes de sable rouge grossier de la Bruche (diamètre 0,2-0,5 mm) et de limon fluviatile (expérience 2), de même provenance. Ils ont été disposés à plat dans des récipients en fer de 70 × 35 cm qui ont été ensuite inclinés à 15 et 16° respectivement. Une cinquantaine d'alternances de température entre + 10 et — 30°, d'une durée de 3 à 4 jours chacune, suffisante pour que l'ensemble ait le temps de geler et dégeler complètement, ont été réalisées, les matériaux étant maintenus constamment humides au moyen de glace placée à la partie supérieure des récipients. De la sorte, tout ruissellement a été évité mais une inhibition satisfaisante a été obtenue. La progression vers le bas des matériaux a été bloquée par le bord du récipient de sorte que la situation était approximativement celle d'un versant bordant un fond de vallée soumis à un ennoyage alluvial, cas très fréquent dans les régions périglaciaires.

Les faces des récipients n'étant pas isolées, les expériences ont été légèrement troublées par des phénomènes latéraux de paroi froide dont il sera fait abstraction dans l'exposé ci-dessous.

b. Résultats. — 1° Une translation en masse d'environ 3 cm (expérience 1) et 4,5 cm (expérience 2) a été observée, qui a provoqué un décollement généralisé par rapport au bord supérieur des récipients. Par mesure

de précaution, tous les déplacements ci-dessous sont mesurés en la déduisant.

2° Une modification de la forme générale du profil est apparue très nettement. La partie supérieure et moyenne de la pente s'est abaissée parallèlement à la surface primitive tandis que la partie inférieure (1/4, expérience 1 et 2/5, expérience 2) se gonflait par un afflux de matière, donnant un profil d'allure générale concave.

3° Des pierres placées dans la partie supérieure des récipients, au milieu du matériel fin, ont progressé nettement vers le bas : en moyenne 1 cm (expérience 1) et 3 cm (expérience 2). Dans l'expérience 2, certains galets ont pivoté, passant d'une position verticale à une position inclinée, soit vers l'amont, soit vers l'aval.

4° Un examen en coupe des alternances de limon et de sable de l'expérience 2 a montré un transfert en masse de matière vers le bas, plus marqué d'ailleurs pour les couches inférieures que pour les couches superficielles. Comme ces dernières regèlent plus vite, on peut donc penser que la période de congélation joue un rôle essentiel dans ces mouvements. Le transfert se traduit par un épaississement des couches vers le bas de la pente : de 15 à 35 mm pour la couche limoneuse la plus profonde, de 15 à 23 mm pour la couche sableuse sus-jacente. La couche de limon superposée et la couche sableuse de surface ont conservé leur épaisseur approximativement. Les contacts des couches, obtenus par sédimentation et rigoureusement plans à l'origine, se sont modifiés et montrent, dans la partie profonde, des contournements dont l'ampleur atteint environ 10 mm et qui ont exactement le même aspect, à échelle réduite, que les injections observées dans la nature.

5° Le limon et le lehm, compacts à l'origine, sont devenus très poreux au cours de l'expérience, prenant une texture caractéristique avec, à la fois, une disposition feuilletée et de nombreux petits trous vides, donnant un aspect spongieux à la masse. On peut rapprocher ce fait de la texture spongieuse et de la présence fréquente des bulles d'air qui ont été observées maintes fois dans la nature dans les « mollisols ».

6° Un réseau de fentes est apparu à la surface du matériel en cours d'expérience et s'est maintenu ensuite jusqu'à la fin, bien que la surface ait pris, à chaque dégel, une consistance boueuse très fluide. Il semble que de telles fentes, qui, dans le cas considéré, ne sont pas liées à la dessiccation, puissent jouer un rôle important dans la nature, notamment dans la formation des polygones.

7° Les modifications de forme du profil des pentes sont apparues très tôt et se sont ensuite accentuées progressivement.

8° Dans l'expérience 1, la surface du lehm, dans la partie moyenne et supérieure de la pente, a été complètement labourée par les aiguilles

de glace. Le matériel ainsi ameubli s'envole au moindre souffle, et, dans la nature, se trouverait de ce fait très sensible aux actions éoliennes. Les débris d'enduits calcaires de radicelles, ainsi que quelques petites coquilles fossiles, ont été concentrés en surface dans la même partie de la pente. La partie inférieure de la pente, saturée en eau, montre au contraire un lehm compact et homogène, très durci par la dessiccation tandis que celui de la partie supérieure reste meuble superficiellement.

GÉOLOGIE. — *Découverte de l'éocène supérieur marin dans la région de Gréolières (Alpes-Maritimes).* Note (*) de MM. **Jean Claret, Jacques Flandrin, Albert F. de Lapparent** et **Jacques Sigal**, transmise par M. Maurice Gignoux.

Au cours d'un stage de l'École du Pétrole effectué dans la haute vallée du Loup, nous avons eu la bonne fortune de découvrir, au voisinage des villages de Cipières et de Gréolières, deux témoins d'Éocène supérieur marin dont la présence modifie sensiblement les schémas d'extension de la mer priabonienne présentés jusqu'ici pour ce secteur des Alpes-Maritimes ([1]).

Le premier, extrêmement modeste et de valeur discutable, a été trouvé à 350 m au Nord-Est et en aval de Cipières. Il consiste en trois fragments de 5 à 15 cm de calcaire gréseux à *Nummulites fabianii* Prev. récoltés dans un petit lambeau d'éboulis terreux recouvrant des lumachelles infraliasiques à *Avicula contorta.* La présence de ces fragments de calcaires priaboniens, dans une région qui ne comporte au-dessus du point où ils ont été découverts que des formations jurassiques et crétacées, est difficile à interpréter. Elle ne permet pas de tirer des conclusions paléogéographiques, et nous n'aurions pas songé à la signaler, si nous n'avions pas reconnu, quelques kilomètres plus au Nord, des dépôts priaboniens en place qui témoignent de l'extension réelle de la mer de l'Éocène supérieur sur l'ensemble de la région.

Ces dépôts priaboniens apparaissent à 1 km à l'Ouest-Nord-Ouest de Gréolières sur le revers Nord de la grande dépression crétacée de Séranon-Coursegoules qui sépare la chaîne anticlinale du Cheiron s. l. de celle de l'Audibergue s. l. Ils se présentent, au milieu de vastes éboulis, sous la forme d'un petit synclinal que la route de Thorenc traverse en oblique à environ 300 m avant de franchir la faille bordant au Sud les calcaires jurassiques du Cheiron. Ce synclinal, pincé dans les calcaires gréseux du

(*) Séance du 21 décembre 1953.

([1]) J. Boussac, *Mém. Carte géol. France*, 1912, pl. XVII; A. F. de Lapparent, *Bull. carte géol. France,* n° 198, 40, 1938, p. 97 et 246, pl. IV.

Turonien et fortement déversé au Sud, ne s'étend que sur une centaine de mètres de longueur et environ 50 m de largeur. Sa coupe montre, du Sud au Nord, la succession des dépôts suivants :

I. Au-dessous de la route :

1. 50 m de calcaires jaunes, glauconieux et gréseux, à *Exogyra columba*, Polypiers et Turritelles de la faune d'Uchaux : Turonien;

2. Grès et calcaires gréseux gris et jaunâtres, sans fossile (2 à 3 m).

II. Au niveau de la route :

3. Formations rougeâtres de mauvaise tenue, faisant penser à des sédiments continentaux, mais riches cependant en microforaminifères et ostracodes priaboniens. On peut y distinguer :

a. marnes rougeâtres (2 m);

b. couche marno-sableuse jaunâtre, limitée à sa base et à son sommet par deux petits niveaux de calcaire marnosableux de teinte jaune, à débris végétaux et *Amphistegina* sp. (1 m);

c. marnes rouge-orangé (2 à 3 m).

III. Au-dessus de la route :

4. Grès et calcaires gréseux se terminant par un banc de 0,50 m de calcaire détritique et zoogène à petites Nummulites (3 à 4 m);

5. Calcaires grésoglauconieux jaunâtres, alternant avec des marnes sableuses et glauconieuses de même teinte, à Bryozoaires et *Hemiaster gauthieri* Pér. (dét. J. Sornay) du Turonien (env. 20 m);

6. Marnes et calcaires marneux gris, avec bancs de calcaires gréseux et niveau de glauconie : ces dépôts peuvent encore appartenir au Turonien ou représenter des termes laminés du Cénomanien et de l'Albien.

Toutes ces assises plongent régulièrement, de 10 à 20° vers le Nord. L'assise 1 et l'assise 5, attribuables au Turonien, se correspondent de part et d'autre du synclinal éocène. Nous n'avons pu reconnaître à la base de celui-ci ni discordance angulaire, ni surface de transgression. Les flancs du synclinal priabonien sont constitués par les assises 2 et 4, et son cœur par les formations rouges n° 3.

La microfaune récoltée dans ces dernières comprend entre autres les genres et espèces suivants :

Foraminifères, *Virgulina* sp. groupe de *V. dibollensis* var. *subtransversalis* Bandy, *V. schreibersiana* Czyziek, *Bolivina* cf. *salebrosa* Bandy, *B.* aff. *modoysensis* Cush. et Todd, *B.* sp. groupe de *B. advena* var. *elongata* Pijpers, *Eponides* cf. *principiensis* Cush., *Cibicides* cf. *pseudoungerianus* in Bandy, non Cush., *Pseudoparella almaensis* Samoilova, *Uvigerina gallowayi* Cush., *U. topilensis* Cush., *U.* cf. *carapitana* Hedberg, *Bulimina* aff. *sculptilis* Cush.

Ostracodes (dét. N. Grekoff), *Alatacythere cornuta* (Roemer), *Paracypris franquesi* H. et Ch., *Xestoleberis sarsi* H. et Ch., *Bairdia* sp., *Acuti-*

cythereis quinquespinosa Sutton et Williams, *Cytheridea* cf. *grigsbyi* H. et Ch., *Cytheridea* sp. Toute cette microfaune est caractéristique de l'Éocène supérieur.

Les Nummulites du niveau 4, très engagées dans la roche et difficilement déterminables, peuvent être rapprochées de *N. incrassatus* de la H., de *N. fabianii* Prever et de *N.* cf. *contortus* Desh. (1 échantillon).

Le petit témoin priabonien de Gréolières tire son intérêt de sa position au centre même de la région du Cheiron dont l'émersion pendant le Nummulitique supérieur avait été admise jusqu'ici. Il montre l'envahissement de cette région par la mer priabonienne et la disparition, à cette époque, du cap séparant le golfe de Saint-Vallier de celui de Puget-Théniers.

Sa découverte rejoint et étend celle que F. d'Yvoire (2) a faite récemment en reconnaissant la présence de formations néonummulitiques au Nord du Cheiron, dans le synclinal d'Aiglun.

Le faciès extrêmement littoral et à influences continentales certaines présenté par le Priabonien de Gréolières montre toutefois que, durant la fin de l'Éocène, le massif du Cheiron a dû jouer le rôle d'un haut-fond entre les régions de Saint-Vallier et de Puget-Théniers où les sédiments de même âge offrent un caractère plus franchement marin et des épaisseurs plus fortes.

GÉOPHYSIQUE. — *Corrélation entre l'intensité du doublet du sodium et l'intensité de la bande* (6,1) *de* OH *pendant la nuit.* Note de M. **Pierre Berthier**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude des clichés de six nuits de septembre et novembre 1952 montre que les variations d'intensité des émissions du sodium et des bandes de OH voisines de 6 470 Å, à la précision des mesures, sont quasi identiques.

J'ai étudié précédemment les variations des bandes infrarouges (6,2) et (7,3) de la molécule OH au cours de la nuit (1). Une autre série de poses sur plaques Eastman 103 *a*E m'a permis de suivre les variations d'intensité des bandes de la même molécule dans la région visible et de les comparer à celles des raies du sodium et de l'oxygène (5 892, 6 300 et 6 364 Å).

Les poses d'une durée de 1 h, sont faites avec le spectrographe à deux prismes de J. Cojan (2), en visant à 11°5 au-dessus de l'horizon vers le Nord. Elles se succèdent sans interruption au cours de la nuit. L'étalonnage photométrique

(2) *Diplôme Études supérieures*, Paris, 1953.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953 p. 1808.

(2) *Ann. d'Astrophys.*, 10, 1947 p. 33.

est réalisé avec un photomètre à pénombre (³) et les clichés dépouillés au moyen d'un microphotomètre enregistreur de Chalonge.

Les mesures effectuées au cours des six nuits des 19, 20 et 22 septembre 1952; 12, 15 et 19 novembre 1952 montrent un parallélisme frappant entre les variations de la bande (6,1) de OH, branche R à 6470 Å, et celles du doublet du sodium.

Voici, à titre d'exemple, les intensités obtenues pendant deux de ces nuits. J'ai pris arbitrairement l'intensité des deux radiations égales à 10 durant la première pose.

15-16 novembre 1952.

Heures T. U.	18 h 30.	19 h 30.	20 h 30.	21 h 30.	22 h 30.	23 h 30.
5892	10,0	11,75	11,9	11,7	11,85	12,2
6470	10,0	11,5	10,75	11,8	11,7	11,8

Heures T. U.	0 h 30.	1 h 30.	2 h 30.	3 h 30.	4 h 30.
5892	11,2	11,0	13,15	12,15	11,75
6470	12,7	11,0	13,25	11,7	11,2

19-20 novembre 1952.

Heures T. U.	18 h 20.	19 h 20.	20 h 20.	21 h 20.	22 h 20.
5892	10,0	10,9	9,3	8,65	8,3
6470	10,0	10,3	9,3	8,3	8,5

Heures T. U.	23 h 20.	0 h 20.	1 h 20.	2 h 20.
5892	8,25	7,85	10,3	7,8
6470	8,3	7,45	10,4	7,2

Les résultats obtenus au cours des autres nuits sont tout à fait analogues. On voit qu'à la précision des mesures, les intensités des deux radiations suivent une marche presque rigoureusement parallèle. Ces observations devront être répétées en diverses saisons pour savoir si le phénomène se reproduit identique à lui-même durant toute l'année.

Une corrélation moyenne analogue, mais qui semble moins serrée, a déjà été trouvée entre les intensités du doublet du sodium et des raies 6300-6364 Å de (OI) (⁴).

MÉTÉOROLOGIE. — *De la possibilité de grandes performances d'un genre nouveau en vol à voile.* Note de M. **Hubert Garrigue**, présentée par M. Charles Maurain.

Au cours de vols de prospection de la radioactivité de l'air dans la région du Puy de Dôme, la possibilité de longs vols en planeur, dans des conditions différentes de celles utilisées jusqu'ici, a été mise en évidence.

(³) D. Barbier, *Ann. d'Astrophys.*, 7, 1944, p. 86.
(⁴) J. Dufay et M. L. Tcheng, *Ann. de Géophys.*, fasc. 3, 2, 1946, p. 189 à 230.

Les vols de prospection sont effectués à bord de l'avion-laboratoire du S.A.L.S., spécialement équipé à cet effet. Cet aéronef, d'une puissance nominale de 90 CV, a été modifié et mis au point au cours de nombreux essais, en vue de son fonctionnement aux grandes altitudes. Il possède ainsi la particularité de tenir sa ligne de vol, au-dessus de son plafond pratique qui est de 2 500 à 3 000 m, dans de bonnes conditions de fonctionnement mécanique, jusqu'à une altitude de 6 000 m et plus. Il se comporte donc, à partir de cette altitude du plafond pratique, comme un objet en équilibre dans l'espace et suit par conséquent les ascendances ou descendances des courants aériens rencontrés au cours du vol.

Un des vols les plus caractéristiques mettant à profit cette particularité, a été effectué le 13 décembre 1953. A cette date, la situation météorologique était la suivante :

Localement : ciel nuageux, d'aspect chaotique, avec nuages variés à diverses altitudes, voiles de fœhn ayant tendance à se cumulifier. Voiles partiels à grande altitude. Vent au sol : Sud, modéré.

Généralement : Vaste anticyclone en Russie. Vaste cyclone des Açores à l'Islande : courant de Sud chaud, généralisé.

Les résultats suivants ont été notés au cours du vol :

Décollage : 12 h 55 m (altitude du sol : 330 m). Température : + 15°C.

13 h 00 : 2 000 m (au-dessus du sol), altitude atteinte en 5 mn par suite d'ascendances très fortes de basse altitude. Température : + 7°C.

13 h 05 : 2 200 m, + 4°C.

13 h 18 : 3 000 m, — 1°C, traversée de nuages moyens.

13 h 25 : 3 600 m, — 6°C.

13 h 35 : 4 000 m, — 10°C, on évolue dans des voiles légers d'aiguilles de glace inondant l'habitacle de l'aéronef. Le Soleil donne un parhélie inférieur.

13 h 45 : 4 500 m, — 11°C, on progresse en altitude dans des ascendances de voiles de cirrus de forme lenticulaire.

13 h 55 : 4 800 m, — 14°C.

14 h 10 : 5 300 m, — 15°C. Le groupe motopropulseur a été réglé à pleine admission, plein correcteur altimétrique et plein réchauffage de carburateur, conditions nécessaires pour tenir la ligne de vol au-dessus de 5 000 m.

14 h 25 : 6 050 m, — 21°C, on évolue sous des voiles de nuages paraissant être à plusieurs milliers de mètres plus haut. L'aéronef monte à la vitesse *de 2 mètres par seconde.*

Cette altitude (6 050 m, + 330 m) n'est pas dépassée, seulement pour des raisons de sécurité (manque d'inhalateur de l'opérateur).

La descente est laborieuse. L'aéronef est délesté de sa charge de carbu-

rant, de plus, il rencontre de vastes plages où les ascendances se sont encore développées.

Ce vol démontre combien on est en droit d'espérer la réalisation de vols de très grande amplitude, à bord de planeur, dans un système d'instabilité de masses d'air. A 6 000 m, la composante ascendante du vent est de 2 m/s. L'air étant parfaitement dépourvu de turbulence, un planeur pourrait évoluer à une vitesse de croisière de l'ordre de 100 k/h, à altitude constante ou légèrement croissante (La vitesse de chute minima en vol d'un planeur dit « de performance » est 0,70 à 1,00 m/s). Le vent à cette altitude est de l'ordre de 30 à 40 k/h (le sondage météorologique de Clermont-Ferrand-Aulnat indique, à 15 h, à 8 000 m : SW, 36 k/h). En choisissant un cap convenable et en évoluant dans les zones ascendantes des voiles de nuage à altitude élevée, un planeur peut donc accomplir un très long voyage, dans des conditions différentes de ce qui a été fait généralement jusqu'à présent (vols de distance dans les ascendances de basse altitude d'origine thermique, en été).

Tout le problème — en dehors de la question météorologique qui est, naturellement primordiale — réside dans l'aménagement d'un planeur spécial à caractéristiques « stratosphériques ».

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme des acides organiques chez une plante de plaine cultivée à haute altitude.* Note de M. **Georges Lascombes** [1], présentée par M. Raoul Combes.

Sous l'effet des basses températures on observe chez la Betterave cultivée à haute altitude une accumulation considérable d'acides organiques et une augmentation de l'acide citrique par rapport à l'acide malique.

Les travaux récents mettent en lumière le rôle important du cycle de Krebs dans le métabolisme des tissus végétaux et attirent l'attention sur l'importance physiologique des acides organiques chez les plantes. Il est intéressant de rechercher l'influence des facteurs externes sur leur genèse et sur le déroulement du cycle au cours de la réaction d'un organisme végétal aux conditions particulières d'un milieu. A cet égard les plantes de plaine soumises aux conditions extrêmes du climat alpin nous ont paru constituer un matériel de choix.

Nos premières recherches ont porté sur une variété de Betterave demi-sucrière (Géante blanche) que nous cultivons simultanément et dans les mêmes conditions de sol à Toulouse (altitude 160 m) et au Jardin botanique de l'Observatoire du Pic de Midi de Bigorre (altitude 2860 m).

---

[1] Avec la collaboration technique de Mlle Blanc.

Les dosages ont été faits sur matériel frais selon une technique dérivée de la méthode mise au point par Peynaud ([2]) pour l'étude des acides organiques dans les jus de fruits.

Dans nos dosages il n'a été tenu compte que des acides malique et citrique. L'acide oxalique, considéré comme un produit final des oxydations et non comme un métabolite actif, n'a pas été étudié bien qu'il soit abondant dans les feuilles de Betteraves.

Les résultats condensés dans le tableau ci-dessous sont exprimés en milli-équivalents et se rapportent à 100 g de poids frais de feuilles. Le matériel étudié provenait de pieds présentant sensiblement la même durée de végétation.

	Toulouse.		Pic du Midi.		
Dosage n°	1.	2.	3.	4.	5.
Date et heure de la récolte	18 oct. (16 h).	23 oct. (19 h).	13 oct. (9 h).	29 sept. (18 h).	30 sept. (16 h, 45)
Température au moment du prélèvement	+ 14°.	+ 15°.	+ 0°, 5.	— 4°, 5.	— 1°, 5.
Acide malique	0,569	0,509	0,806	1,006	0,74
Acide citrique	0,55	0,705	1,562	2,533	3,9
TOTAL	1,119	1,214	2,168	3,539	4,64
Alcalinité des cendres	2,247	–	3,889	–	–
Acides indosés (%)	51	–	55	–	–

Ces valeurs numériques font apparaître un certain nombre de faits importants. C'est tout d'abord l'enrichissement considérable en acides organiques des plantes de haute altitude. C'est ensuite le déséquilibre très remarquable qui apparaît en montagne dans le rapport existant entre l'acide malique et l'acide citrique, celui-ci pouvant devenir 5,3 fois plus abondant, alors que les teneurs respectives de ces acides sont sensiblement égales chez les plantes de plaine.

La variabilité des résultats concernant les plantes de montagne nous paraît devoir être attribuée aux conditions thermiques du moment de la récolte et des jours qui l'on précédé. Pour le dosage n° 3, la température au moment du prélèvement était de + 0°,5, et les températures maxima des jours précédents de + 5° à + 9°,5. Par contre pour les dosages 4 et 3 la température au moment de la récolte était plus basse et les températures maxima des jours précédents oscillaient de — 2 à + 1°. Cela montre que les périodes de refroidissement s'accompagnent d'une accumulation progressive des acides organiques, les périodes de réchauffement entraînent au contraire leur diminution par suite d'une accélération du métabolisme et des oxydations en particulier. C'est ce

([2]) *An. Chim. anal.*, 28, 1946, p. 111 et 127.

que semblent confirmer les résultats d'un dosage fait sur des betteraves cultivées au Jardin alpin dans un chassis chauffé. Le dosage effectué sur des échantillons prélevés le 30 octobre à 16 h 45 nous a donné les chiffres suivants : acide malique : 0,25; acide citrique : 1; total : 1,25.

La température du chassis était de $+17^{\circ}$ au moment du prélèvement et les maxima des jours précédents : $+16$ à $+21^{\circ}$.

Ainsi, lorsque les conditions thermiques redeviennent analogues à celles de la plaine, la teneur totale en acides tend vers les valeurs qui caractérisent les plantes de basse altitude. Le déséquilibre entre l'acide citrique et malique doit être imputé à l'abaissement nocturne de la température dans le chassis, les minima étant de l'ordre de $+2$ à $+5^{\circ}$.

Cette accumulation des acides organiques dans les betteraves cultivées à haute altitude n'est pas sans analogie avec ce qui se passe chez les plantes succulentes où, comme l'ont montré différents auteurs (Thomas et Beewers, Bonner) l'augmentation de la teneur en acides organiques est liée à une fixation importante du gaz carbonique aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité. Il ne paraît pas douteux que la constitution physique succulente en provoquant des concentrations internes exceptionnellement importantes en gaz carbonique conduit à favoriser le déplacement de l'équilibre biochimique dans le sens de la carboxylation. Or le caractère succulent des plantes cultivées à haute altitude est une morphose souvent signalée et que nous retrouvons chez la Betterave.

Par ailleurs le déséquilibre qui apparaît en montagne entre l'acide malique et citrique rappelle d'une façon curieuse les résultats obtenus par Pucher et coll. en étudiant les changements survenus dans les teneurs en acides et en glucides chez les feuilles de Crassulacées maintenues à l'obscurité à différentes températures. A basse température ces auteurs observent une perte de malate et un gain de citrate et d'isocitrate et cela sans variation appréciable des glucides ou des protides. Tout se passe comme s'il y avait conversion de l'acide malique en acide citrique sans perte de gaz carbonique.

Ces premiers résultats qui montrent un certain parallélisme entre le métabolisme d'une plante de plaine cultivée à haute altitude et celui des plantes de type succulent nous paraissent mériter une étude plus approfondie. On a coutume, en effet, d'attribuer aux plantes alpines une activité photosynthétique importante même au-dessous de 0°; il ne s'agit peut-être en fait que de carboxylations indépendantes de la fonction chlorophyllienne. Une telle fixation du gaz carbonique jointe à la lenteur du métabolisme expliquerait l'accumulation de grandes quantités d'acides organiques. Il sera intéressant de suivre parallèlement le métabolisme des acides organiques et des glucides.

PHYTO-VIROLOGIE. — *Sur un phénomène d'interférence entre le virus de la Mosaïque du Tabac et le virus X de la Pomme de terre, dans le cas d'une maladie complexe de la Tomate* (Streak). Note de M. **Demetrius Zachos**, présentée par M. Albert Demolon.

Chez les végétaux, comme chez les animaux, l'infection de l'hôte par un virus déterminé peut influencer la multiplication ou l'installation d'un autre virus dans les tissus : ceci caractérise le phénomène d'interférence. Jusqu'à présent, on a surtout étudié chez les plantes les interférences entre souches d'un même virus ou entre virus autonomes étroitement apparentés. Celles-ci se caractérisent presque toujours par une prémunition croisée.

Néanmoins, quelques faits relatifs à des interférences entre virus non apparentés ont déjà été constatés. D'une part, Bawden et Kassanis (1) ont mis en évidence l'inhibition de la multiplication du virus Y de la Pomme de terre en présence du virus du *severe etch* du Tabac. D'autre part Ross (2) a montré que la multiplication du virus X de la Pomme de terre était stimulée en présence du virus Y chez le Tabac, le *Nicotiana glutinosa* et la Pomme de terre. Dans certains cas la concentration du virus X dans les tissus en présence du virus Y était cinq fois plus élevée qu'en l'absence de ce dernier. Le même auteur en collaboration avec Rochow et Sieger (3) a même observé chez des Tabacs inoculés, soit simultanément par les virus X et Y, soit d'abord par le virus X et ensuite par le virus Y, un taux de virus X dix fois plus élevé que chez les témoins ayant reçu ce dernier virus seul.

Nos recherches ont porté sur un cas analogue à celui étudié par Ross et ses collaborateurs. Nous avons en effet recherché, dans le cas d'une maladie complexe de la Tomate (*Streak*) provoquée par l'action combinée de deux virus d'affinités mutuelles (virus de la Mosaïque du Tabac et virus X de la Pomme de terre) si un phénomène d'interférence pouvait être mis en évidence.

Nous avons examiné deux cas : dans le premier les deux virus étaient inoculés simultanément à un lot des Tomates (Maréchal Joffre); dans le second on inoculait le virus de la Mosaïque du Tabac à des Tomates préalablement infectées par le virus X.

Le dosage des deux virus, dans les extraits de plantes infectées, était effectué par la méthode sérologique quantitative (précipitation en tubes

(1) *Ann. Appl. Biol.*, 32, 1945, p. 57.
(2) *Phytopathologie*, 40, 1950, p. 24.
(3) *Phytopathologie*, 42, 1952, p. 473.

à hémolyse et détermination de la dilution limite). Le pouvoir infectieux du virus X était déterminé parallèlement par la méthode des lésions locales sur une Amaranthacée hypersensible (*Gomphrena globosa* L.). Dans tous les cas examinés il y avait parallélisme entre la teneur en protéïne-virus, mesurée par la méthode sérologique et le pouvoir infectieux évalué par numération des lésions locales.

I. *Inoculation simultanée des deux virus.* — Le dosage du virus X a été effectué à deux stades différents.

Le premier stade (10-11 jours après l'inoculation) était postérieur de quelques jours au début de l'extériorisation des symptômes secondaires. Ceux-ci étaient caractérisés, à ce moment, par des lésions nécrotiques de couleur brun-foncé, sur le limbe des feuilles; de plus les pétioles et les tiges portaient des nécroses linéaires longitudinales. A ce stade les feuilles étaient encore vivantes. La concentration du virus X dans les organes atteints était deux fois plus élevée que chez les témoins infectés par le virus X seul (soit par exemple dans une des expériences, dilution limite 1/24 contre 1/12 pour le témoin).

Le deuxième stade (11-13 jours après l'inoculation) correspondait à la phase aiguë de la maladie, lorsqu'un certain nombre de feuilles étaient déjà fanées et desséchées. A ce stade, dans trois expériences successives, nous avons observé que le taux de virus X était quatre fois plus élevé que chez le témoin (dilution limite 1/48 contre 1/12 pour le témoin).

II. *Inoculation préalable du virus X.* — Le virus de la Mosaïque du Tabac était inoculé à des plantes infectées par le virus X depuis 20 jours environ. Le dosage des virus était effectué au stade aigu de la maladie. Dans ces conditions, la concentration du virus X était quatre fois plus élevée que chez les témoins n'ayant pas reçu le virus de la Mosaïque du Tabac (dilution limite 1/12 contre 1/3 pour le témoin).

Dans les deux cas envisagés on observe toujours une certaine inhibition de la multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac en présence du virus X. Celle-ci s'est montrée variable dans les différents cas envisagés. Nos travaux sont poursuivis en vue de dégager le déterminisme des interférences observées.

PHYSIOLOGIE. — *Nature et conséquences du prélèvement effectué par la Rate allaitante sur son squelette.* Note de M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

L'influence de la lactation sur l'état du squelette maternel a fait l'objet de nombreux travaux. L'étude des bilans calciques de lactation, l'examen des os des femelles allaitantes, l'observation clinique ont conduit à la

notion classique d'un effet déminéralisant, décalcifiant de la lactation sur le squelette.

Des constatations nouvelles doivent faire subir de sérieuses retouches à cette opinion si répandue du rôle déminéralisateur de la lactation. Pour qu'il y ait vraiment une déminéralisation, il faut non seulement que le squelette perde des matières minérales, mais encore que le pourcentage de l'os en ces matières diminue. Cette dernière condition ne semble pas vérifiée.

Ellinger, Duckworth et leurs collaborateurs mesurent sur des coupes d'os la surface correspondant au canal médullaire et la surface totale de l'os (1). Ils constatent sur des os prélevés chez des Rates allaitantes une augmentation de la valeur normale du rapport de ces deux surfaces. Ce fait signifie que le canal médullaire s'élargit pendant la lactation.

En collaboration avec H. Susbielle, nous avons montré qu'au cours de la lactation, le poids des os longs de la Rate et leur teneur en Ca et en P s'abaissent dans une même proportion de 20 %. En conséquence, le pourcentage en Ca et en P des os n'est pas sensiblement influencé par l'état de lactation (2).

Ces deux séries d'expériences réalisées de façon si différente conduisent à une seule conclusion : l'os se résorbe, mais ne subit pas, à proprement parler, de déminéralisation. Une partie de la substance osseuse disparaît, celle qui demeure conservant ses caractères essentiels.

La théorie nouvelle de la résorption de l'os ne change rien au fait que la période d'allaitement s'accompagne d'une atteinte profonde du squelette. Un tel phénomène ne semblait pas inévitable aux premiers auteurs qui ont étudié les rapports existant entre la lactation et l'état des os. Ainsi Sherman et Mac Leod, en 1925, admettaient que l'ajustement du rapport Ca/P du régime, l'administration de vitamine D seraient peut-être capables de maintenir la teneur en cendres des os (3). Depuis, toutes les recherches ont conduit à des résultats si concordants que l'emprunt de lactation effectué aux dépens du squelette maternel paraît aujourd'hui obligatoire (4).

La nécessité du prélèvement osseux apparaît jusque dans les résultats des travaux les plus récents. Ellinger et ses collaborateurs constatent que des régimes renfermant des proportions différentes de Ca, 0,29, 0,54 ou 0,79 %, sont identiquement incapables de préserver le squelette de la

(1) G. Ellinger, J. Duckworth, A. Dalgarno et M. Quenouille, *Brit. J. Nutr.*, 6, 1952, p. 235.

(2) P. Fournier et H. Susbielle, *J. Physiologie*, 45, 1953, p. 547.

(3) H. Sherman et F. Mac Leod, *J. Biol. Chem.*, 64, 1925, p. 429.

(4) J. Duckworth et R. Hill, *Nutr. Abst. and Rev.*, 23, 1953, p. 1.

Rate allaitante [1]. Avec H. Susbielle, nous avons montré que si l'on fait varier dans de fortes proportions, non seulement l'ingestion calcique, mais aussi les quantités de protides, de matières minérales et de vitamines B apportées par le régime aux Rates allaitantes, le prélèvement osseux demeure sensiblement constant [5]. Cependant le poids des mères, celui des portées sont fortement influencés par ces conditions d'apports alimentaires variables. En regard de ces fluctuations du poids corporel, la constance de l'atteinte du squelette semble indiquer l'existence d'un phénomène spécifiquement osseux.

Le nombre, l'importance, la concordance des résultats suffisent-ils à prouver définitivement que l'effet dépradateur de la lactation sur le squelette maternel est inévitable ?

Si la lactation causait la déminéralisation du squelette, l'impuissance des éléments minéraux à prévenir cette déminéralisation pourrait signifier qu'il s'agit là d'un fait inéluctable. Mais il en va tout autrement si l'on considère que l'os se résorbe. La fraction minérale, en particulier le calcium, peut très bien disparaître parce que son point d'appui vient à manquer. Et le métabolisme calcique ne serait qu'un reflet, un indicateur commode de la condition osseuse, une conséquence mieux connue que d'autres parce que plus aisée à constater.

Lorsqu'on examine les divers travaux relatifs à cette question des rapports entre le squelette maternel et la production lactée, on remarque que pratiquement toutes les recherches gravitent autour de l'influence de l'apport calcique sur la grandeur du prélèvement osseux. De ce fait, nous pensons que seule une petite partie d'un grand problème a été bien étudiée, avec, pour seule conclusion, celle de l'incapacité du calcium. Mais il nous semble insuffisamment justifié d'affirmer qu'il n'existe aucun moyen de garantir, en cours de lactation, l'intégrité du squelette maternel.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Sur l'existence de cellules neuro-sécrétrices chez quelques Onychophores.* Note de M. **Manfred Gabe**, présentée par M. Louis Fage.

Mise en évidence, chez cinq espèces d'Onychophores, de cellules dont les caractères morphologiques sont identiques à ceux des cellules neuro-sécrétrices connues chez les Vertébrés, chez les Arthropodes et chez les Annélides polychètes.

Depuis les Mémoires classiques de Balfour [1] et de Saint-Rémy [2],

---

[5] P. Fournier et H. Susbielle, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, séance du 17 octobre.

[1] *Quart. J. Micr. Sc.*, 23, 1883, p. 213.

[2] *Thèse Sciences*, Paris, 1887.

les centres nerveux des Onychophores ont été étudiés par Holmgren ([3]), par Fedorow ([4]) et par Hanström ([5]). Grâce à ces recherches, l'anatomie microscopique des ganglions cérébroïdes et la topographie des nerfs qui en partent sont connues dans leurs grandes lignes. Il n'existe, par contre, que de très rares données histologiques sur les cellules nerveuses de ces animaux; les auteurs cités se sont bornés à des indications sommaires sur la taille et la forme générale des cellules qui constituent l'écorce ganglionnaire du cerveau et de la chaîne ventrale.

L'étude histologique de cinq espèces d'Onychophores (*Peripatopsis capensis* Grube, *P. Sedgwicki* Purc., *P. Moseleyi* Wood-Mason, *Opisthopatus Blainvillei* Blanch., *Ooperipatus insignis* Spenc.) m'a permis de déceler, dans les ganglions cérébroïdes et dans la chaîne ventrale de tous les individus, des cellules qui possèdent les caractères généraux du neurone et qui montrent, en outre, les traductions morphologiques d'un phénomène de sécrétion.

Les cellules neuro-sécrétrices des ganglions cérébroïdes forment cinq groupes, dont l'un est impair et médian, les autres étant pairs et latéraux.

Les cellules neuro-sécrétrices du groupe impair et médian forment un amas situé dans l'écorce ganglionnaire dorsale, à la face dorsale de la partie postérieure du corps central. Deux groupes latéraux se trouvent à proximité des tractus antennaires, dans la partie postérieure de leurs trajets; deux autres groupes latéraux, mais ventraux, siègent à proximité du segment postérieur des trabécules cérébraux.

Les caractères histologiques de tous ces éléments sont identiques; il s'agit de neurones de taille moyenne, grossièrement piriformes, dont le grand diamètre s'excède pas 15 μ; les noyaux sont centraux, assez pauvres en chromatine, semblables à ceux des neurones ordinaires de même taille. Les cytoplasmes des cellules neuro-sécrétrices sont assez pauvres en ribonucléines pyroninophiles; il en est de même des neurones banaux de taille correspondante et seuls les grands neurones des Onychophores se montrent riches en acide ribonucléique. La particularité essentielle des cellules neuro-sécrétrices est représentée par la présence, en quantité variable et souvent grande, d'un produit de sécrétion acidophile après mise en œuvre des colorations dites topographiques. Ce produit, qui se présente sous forme de grains assez petits, tassés les uns contre les autres, prend énergiquement l'azocarmin et l'hématoxyline au fer; il est colorable par l'hématoxyline chromique dans les conditions techniques de la méthode de Gomori et par la fuchsine-paraldéhyde ([6]) dans les mêmes conditions

([3]) *Kung. Svensk. Ventesnk. Hdl.*, 56, 1916, p. 1.
([4]) *Zool. Jhb. Anat.*, 48, 1926, p. 273 et 50, 1929, p. 279.
([5]) *K. fysiogr. Sallsk. Hdl.*, N. F., 46, 1935, p. 1.
([6]) M. Gabe, *Bull. Micr. appl., Paris* (sous presse).

techniques que le produit de neuro-sécrétion des Vertébrés, des Arthropodes et des Annélides Polychètes.

L'étude du cheminement du produit de neuro-sécrétion le long des axones s'avère très difficile après coloration par l'hématoxyline chromique-phloxine, méthode qui colore avec une intensité toute particulière la névroglie des Onychophores. La coloration par la fuchsine-paraldéhyde montre des images de cheminement dans la partie proximale des axones qui partent des cellules neuro-sécrétrices, mais aucun produit de sécrétion n'a pu être décelé dans le trajet extra-ganglionnaire des nerfs; il ne semble pas que l'organe infra-cérébral, dont le rôle endocrine a été envisagé, à titre d'hypothèse, par Cuénot [7], possède des connexions directes avec les cellules neuro-sécrétrices.

L'examen d'individus divers montre que les cellules neuro-sécrétrices des ganglions cérébroïdes parcourent les divers stades d'un cycle sécrétoire; le fonctionnement des cellules d'un même groupe ne semble pas être synchrone. Je n'ai pu déceler aucune traduction morphologique d'une intervention directe du noyau dans l'élaboration du produit de neuro-sécrétion.

Les cellules neuro-sécrétrices de la chaîne ventrale sont plus petites que celles des ganglions cérébroïdes; leur grand diamètre dépasse rarement 10 μ. Leurs caractères nucléaires ne présentent aucune particularité. Le produit de sécrétion possède les mêmes affinités tinctoriales que celui des éléments situés dans les ganglions cérébroïdes. Il se colore par tous les colorants acides, par l'hématoxyline ferrique et par l'hématoxyline chromique de Gomori, par la fuchsine-paraldéhyde. L'ensemble de ces affinités tinctoriales permet de rapprocher le produit de neuro-sécrétion des Onychophores de ceux qui ont été signalés chez des Vertébrés, des Arthropodes et des Polychètes. Il y a lieu de remarquer, toutefois, que la dissolution du produit de neuro-sécrétion des Onychophores par les fixateurs alcooliques est beaucoup moins complète que chez les animaux cités, tant et si bien que les cellules neuro-sécrétrices gardent leur acidophilie caractéristique même après fixation par un liquide riche en alcool.

HISTOCHIMIE. — *Localisation histochimique de l'acétyl-cholinestérase dans le muscle cardiaque.* — Note (*) de MM. **Louis Dumont** et **Michel Drouin**, présentée par M. Robert Courrier.

Les travaux de Gomori et de Ravin, Zachs et Seligman, ont signalé

---

(7) *Traité de Zoologie*, 6, 1949, Paris, Masson.

(*) Séance du 4 janvier 1954.

la présence de cholinesterase dans le tissu nodal (1) et dans le myocarde (2) sans préciser la nature exacte de ces localisations.

Nos recherches ont été effectuées sur le cœur de veau (moins d'une heure après la mort), sur le cœur de cobaye (moins de 10 mn après la mort), sur le cœur de lapin (prélèvement du nœud sinusal sur l'animal vivant).

Coupes à congélation sans fixation préalable ; les coupes sont recueillies directement sur lamelles (technique personnelle).

Caractérisation immédiate de l'acétyl-cholinestérase suivant la technique de Koelle (3), (4) :

Inhibition des cholinestérases non spécifiques par le diisopropylfluorophosphate à la concentration M 10^{-7}.

Solution d'incubation renfermant comme substrat de l'acétyl-thiocholine, tamponnée par du malleate acide de sodium au pH 6 en milieu cuprique (cuivre-glycine) et très concentrée en sulfate de soude qui provoque la précipitation *in situ* de la cholinestérase spécifique, ce qui diminue considérablement les phénomènes de diffusion; dans ce but également la solution d'incubation est saturée avec le produit qui doit se former en cours d'incubation, complexe cuivre-thiocholine.

Incubation à 37° pendant 30 à 45 mn.

La thio-choline libérée donne un complexe cuivre-thio-choline.

Après traitement par une solution de sulfure d'ammonium, les localisations de cuivre-thio-choline se trouvent matérialisées par un précipité brun de sulfure de cuivre.

Coloration nucléaire surajoutée.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° L'acétyl-cholinestérase est localisée électivement dans les régions nodales et juxta-nodales : nœud sinusal, nœud de Tawara, faisceau de His.

2° Il s'agit constamment d'acétyl-cholinestérase, c'est-à-dire de cholinesterase spécifique (la réaction est négative avec la butyryl-thio-choline comme substrat).

3° L'acétyl-cholinestérase est décelée :

— dans les cellules ganglionnaires (*fig.* 1);

— dans de nombreux faisceaux de fibres nerveuses, où elle semble localisée dans les cellules schwanniennes (*fig.* 2);

— dans des « éléments cellulaires à cytoplasme ramifié ou sinueux » qui enserrent les cellules nodales (*fig.* 3, 4).

---

(1) Gomori, *Proc. Soc. Exper. Biol. and Med.*, 68, 1948, p. 354-358.

(2) Ravin, Zachs et Seligman, *J. Pharm. Exper. and Therap. U. S. A.*, 107, 1953, p. 37-53.

(3) G. Koelle, *J. Pharm. Experm. and Therap., U. S. A.*, 103, 1951, p. 153-171.

(4) Lison, *Histochimie animale.* 1953, Paris, Gauthier-Villars,

Des études sont en cours pour préciser la nature exacte de tous ces éléments et leur systématisation dans l'innervation intracardiaque.

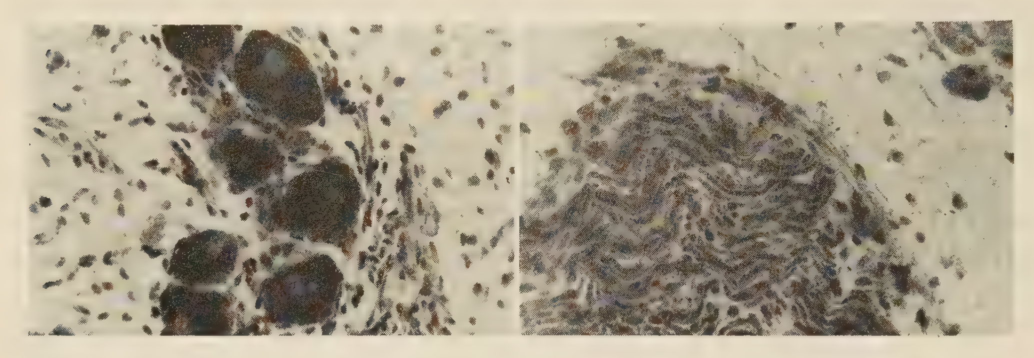


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Cellules ganglionnaires, région du faisceau-de His (Veau). Incubation 30 mn. (Microphoto × 850.)
Fig. 2. — Zone du faisceau de His, faisceaux de fibres nerveuses. Incubation 40 mn. (Microphoto × 850.)

Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Nœud sinusal (Lapin). Incubation 40 mn. (Microphoto × 350.)
Fig. 4. — Décalque d'une partie de la microphotographie 3 montrant les éléments cellulaires fusiliformes ou ramifiés chargés de cholinestérase qui entourent les cellules du nœud sinusal.

4° Nous n'avons trouvé aucune localisation intracellulaire d'acétylcholinestérase dans les cellules nodales (cellules de Purkinje, fibres...).

5° Nous n'avons pas trouvé d'acétyl-cholinestérase dans le myocarde ordinaire, sauf dans les rares filets nerveux du myocarde des régions juxtanodales, ce qui confirmerait que l'innervation motrice du cœur est limitée aux éléments du système cardio-necteur [5].

BIOLOGIE. — *Présence d'une phytoagglutinine spécifique anti-O chez le Champignon Ascomycète* Xylaria polymorpha (*Pearson*) *Grev.* Note (*) de Mlle **Andrée Tétry**, Mme **Éliane Sutton** et M. **Jean Moullec**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une Note précédente [1], nous avons démontré l'existence d'une phytoagglutinine spécifique anti-A_1 chez le *Clitocybe nebularis* (Fr.) Quélet. Poursuivant nos investigations, nous avons découvert chez un Champignon appartenant à une autre famille, une nouvelle phytoagglutinine spécifique.

La technique est analogue à celle décrite précédemment.

L'extrait pur agglutine très fortement les trois types de globules rouges humains A, B, O. Les titrages donnent les résultats suivants avec les différents globules :

	Extrait de Champignon							
Globules.	pur.	1/2.	1/4.	1/8.	1/16.	1/32.	1/64.	1/128.
O	+++	+++	+++	++	++	(+)	—	—
A_2	+++	+++	+++	+++	++	(+)	—	—
A_1	+++	+++	+++	++	++	(+)	—	—
B	+++	+++	+++	++	(+)	—	—	—

+++, agglutination très forte et rapide; ++, agglutination forte; + agglutination moins forte; (+) agglutination douteuse; —, pas d'agglutination.

Les essais d'absorption ne donnèrent pas des résultats bien nets, l'absorption étant ou trop forte ou insuffisante; cependant l'extrait absorbé à raison de diverses doses, semblait donner une agglutination plus rapide avec les globules O et A_2. Après de nombreux tâtonnements, l'absorption avec de la salive de sujets sécréteurs, nous a fourni des indications précises. L'absorption se faisait à raison de quatre gouttes de salive inactivée pour 10 gouttes d'extrait; l'absorption a été successivement réalisée avec des salives de sujets sécréteurs appartenant aux groupes A_1, O, B. Pour être certain qu'il s'agit bien d'une absorption et non de l'action d'une dilution, nous avons traité dix gouttes d'extrait mélangées à quatre gouttes d'eau physiologique. Le tableau ci-après donne les résultats obtenus :

---

(5) Stutler, Mac Mahon, *J. Comp. Neur.*, 87, 1947, p. 57-71.

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1566.

Extrait de champignon absorbé par salive.	Globules.														
	A_2.	A_1.	A_1.	A_1.	A_1.	O.	O.	O.	O.	O.	B.	B.	B.	B.	B.
A_1	+++	—	—	—	—	+++	+++	+++	+++	+++	—	—	—	—	+
O	+++	—	—	—	—	+++	+++	+++	+++	+++	—	—	—	—	+
B	+++	—	—	—	—	+++	+++	+++	+++	+++	—	—	—	—	+
Extrait de champignon + eau physiologique.	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++	++

Il ressort du tableau que :

1° Ce n'est pas la dilution qui intervient mais l'action des salives A_1, B, O;

2° Les réactions notées sont conformes à celles d'une agglutinine anti-O, seuls les globules O et A_2 sont agglutinés fortement.

Pour vérifier la présence d'une agglutinine anti-O, nous avons réalisé des essais systématiques sur 112 globules O, 92 globules A dont 20 A_2, 20 globules B; tous les globules O sont agglutinés rapidement et fortement, ainsi que les globules A_2. Mais il est important que les globules soient frais; des globules âgés de quatre jours et plus donnent des résultats peu nets, les agglutinations avec les globules O et A_2 étant plus lentes à apparaître. A noter que quelques globules B sont légèrement agglutinés; un essai d'absorption à peine plus forte pour faire disparaître cette agglutination avec les globules B, semble diminuer le pouvoir de l'anti-O.

Nous avons recherché si l'absorption par la salive résultait bien de l'action de substance de groupes en réalisant des absorptions par des salives de quatre sécréteurs et de trois non-sécréteurs; l'absorption se fait dans tous les cas; mais elle exige des quantités variables de salive; dans l'ensemble, il faut utiliser une plus grande quantité de salive de non-sécréteur sans qu'il s'agisse pour autant d'une action diluante.

Les titrages de l'extrait absorbé et non absorbé réalisé en tubes aux trois températures (4°, 12°, 37°) montrent un optimum à 37°; à cette température s'observe également une hémolyse non spécifique aussi bien pour l'extrait absorbé que pour le non absorbé.

Le Champignon *Xylaria polymorpha* renferme donc une agglutinine spécifique anti-O.

BIOMÉTRIE. — *L'utilisation du coefficient de variation dans l'interprétation de certaines données biologiques.* Note de Mme **Jeanne Leschi**, présentée par M. Léon Binet.

L'étude de la variabilité d'une série de mesures à l'aide du coefficient de variation, $100 \times \sigma / M$, doit tenir compte de la qualité des unités de mesure. Pour une même série, le coefficient de variation est trois fois plus élevé pour les mesures volumétriques et pondérales que pour les mesures linéaires. Ce fait est dû à la qualité de l'unité utilisée et non à une variabilité biologique plus grande.

Nous avons montré (1), (2) qu'il existe dans l'espèce humaine, entre les diamètres longueur, L, largeur, l, et hauteur, H, du crâne un processus de compensation tel que tout se passe comme si les diamètres variaient de façon à laisser à la capacité cranienne, CC, une certaine constance.

Sur une série particulière de 65 crânes masculins de Dogons (Soudan), les coefficients de variation ont été calculés.

CV Longueur = 3,23, CV Largeur = 3,46,
CV Hauteur = 3,85, CV Capacité = 8,22.

Le coefficient de variation des parallélépipèdes L x l x H, dans lesquels sont inscrits les crânes est d'ailleurs égal à 8,09.

Si nous considérons, comme l'écrivent les auteurs qui comparent des mesures linéaires à des volumes et à des poids (3), (4), (5), (6), (7), que le coefficient de variation est indépendant de l'unité, la variabilité de la capacité cranienne paraît au moins deux fois plus grande que celle des diamètres et le processus de compensation tel que, quand un des diamètres augmente les deux autres diminuent, la somme des trois oscillant autour d'une valeur quasi constante, s'avère infirmé par le calcul de CV. Cependant sur notre série de crânes nous avons pour chaque crâne calculé le module des anthropologistes « $L + l + H$ » et recherché la valeur de CV. Elle est de 2,50, inférieure à celles de CVL, LVl, CVH : la somme de ces trois diamètres, non corrélatifs entre eux, est moins variable que chaque diamètre, l'augmentation de l'un étant compensé par la diminution de la somme des deux autres (1), (2).

Le coefficient de variation de la capacité crânienne nous a paru aberrant. En effet, si nous prenons une série de cubes ayant comme valeur des côtés L, l et H, le CV de ces cubes est le suivant :

$$CVL^3 = 9,9, \qquad CVl^3 = 10,7, \qquad CVH^3 = 12,0.$$

Ces coefficients sont plus grands que le CV de la capacité et égaux à environ trois fois les coefficients correspondant aux mesures linéaires. Or, l'élévation du CV des volumes par rapport à ces mesures correspond à une réalité mathématique et non à une réalité biologique puisque ces séries ne sont réellement pas plus variables pour leur côté que pour leur volume. Si la valeur de l'unité n'intervient pas dans l'établissement du rapport $\sigma \times 100/M$, la nature de

(1) *L'anthropologie*, 55, n° 5-6, 1951, p. 445-462.

(2) *L'anthropologie*, 56, n° 1-2, 1954 (sous presse).

(3) W. M. Feldmann, *Biomathematics*, Londres, Charles Griffin and C°, 1935.

(4) Dawson-Sheperd, *University of London Press*, Londres, 1933.

(5) F. G. Chambers, *Statistical calculation, for Cambrige University Press*, 1946.

(6) J. G. Peatman, *Descriptive and Sampling statistics*, Harpers and Brothers publ., New-York et Londres.

(7) E. Morice et F. Chartier, *Analyse statistique*, 1, Institut de statistique de l'Université de Paris, 1949-1950.

l'unité intervient. Le coefficient de variation établi sur une série des $\sqrt{3}$ des capacités est égal à 2,96 seulement, du même ordre que le CV des modules.

Une série de mesures de poids chez l'Homme, suivant que nous prenions le poids du corps ou sa $\sqrt{3}$ donne les résultats suivants :

	n.	M.		CV.
Poids (kg)......................	64	64,7	4,41	6,7
Poids $\sqrt{3}$......................	64	401,5	9,1	2,2

CV poids = 3 fois CV $\sqrt{3}$ poids.

Le rapport $\sigma \times 100/M$ n'est pas un nombre abstrait totalement indépendant de l'unité comme l'écrivent les auteurs. Ce rapport donne simplement la valeur du σ en fonction de la moyenne et cette valeur n'est pas la même si les deux parties de ce rapport sont exprimées en unités linéaires, ou en unités de volume, de poids, ou de surface.

Ces remarques paraissent d'une certaine importance dans l'utilisation du coefficient de variation en biologie et dans l'interprétation de la variabilité. Certains auteurs comparant simplement des coefficients de variation, les uns ayant trait à des mesures linéaires, les autres ayant trait à des mesures pondérales, poids du corps ou poids d'un élément sanguin, concluent à une plus grande variabilité des données pondérales, des données physiologiques par rapport aux données morphologiques exprimées en unités linéaires ([8]), ([9]). Il est possible que biologiquement, il existe une variabilité plus grande pour certains éléments physiologiques mais la simple comparaison des coefficients de variation ne peut la mettre en évidence, si nous ne tenons pas compte de la nature de l'unité de mesure.

BIOPHYSIQUE. — *Sur l'énergie mise en jeu par l'hémoglobine.*

Note (*) de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Dans une Note précédente ([1]) nous avions proposé un mode de calcul suivant lequel chaque molécule d'hémoglobine *hb* fixait, au cours de sa période d'activité, un nombre de molécules d'oxygène constant, voisin de 85 000 chez un individu dont l'activité physique est moyenne ; puis, en admettant qu'à chaque molécule de O_2 transportée correspondait une libération d'énergie de 138 000 cal ($2H_2 + O_2$) nous étions arrivés à cette conclusion, que l'énergie

---

([8]) E. Schreider, *Biothypologie*, 13, n°s 1-2-3-4, 1952, p. 20.

([9]) E. Schreider, *Nature*, 171, 1953, p. 339.

(*) Séance du 4 janvier 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1797.

mise en jeu par une molécule d'hémoglobine *hb* au cours de sa période d'activité, était égale à celle qui résulterait de la dématérialisation d'un électron.

Il nous a paru préférable de présenter cette dernière remarque d'une façon différente en considérant seulement l'énergie totale libérée par l'organisme de manière à ne pas faire intervenir le mécanisme mal connu de libération de cette énergie.

Un individu dont l'activité est normale (²) (travailleur moyen) dépense journellement 4 000 à 4 200 cal. Dans ces conditions, la durée de la vie des hématies est de 125 à 130 jours. Si la masse d'hémoglobine sanguine est comprise entre 700 et 800 g, il disparaît journellement une masse d'hémoglobine de 6 g environ qui représente $6 \times 6.10^{23}/17.10^{3}$ molécules d'hémoglobine *hb*.

D'une part, le bilan énergétique a pour valeur moyenne

$$W = 41.10^{5} \times 4,18.10^{7} \text{ ergs.}$$

D'autre part le nombre de molécules *hb* qui ont disparu dans le même temps est

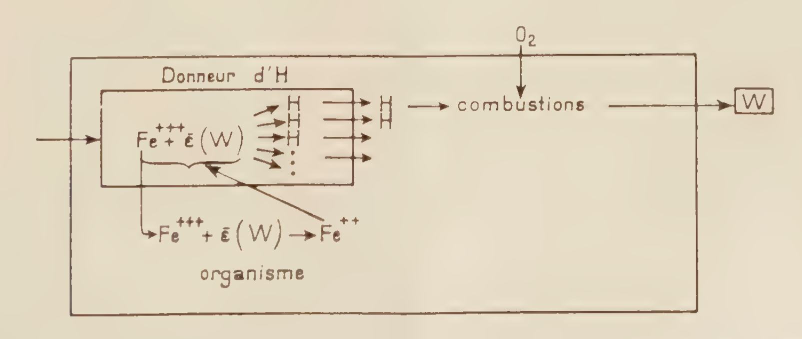
$$n = \frac{36}{17} 10^{20}.$$

A la disparition de chaque molécule *hb* correspond donc une production d'énergie :

$$E = \frac{17 \times 41 \times 4.18.10^{12}}{36.10^{20}} \simeq 8,1.10^{-7} \text{ ergs}$$

égale à celle que libérerait la dématérialisation d'un électron.

Dans cette même Note nous disions qu'il ne s'agissait peut-être là que d'une coïncidence mais qu'il n'était pas interdit de penser que la perte momentanée d'un électron d'un atome actif de la molécule de transit, pouvait expliquer ce résultat. Dans le cas de la molécule d'hémoglobine *hb*, par exemple, cette perte d'un électron correspondrait au passage momentané de l'ion ferreux Fe^{++} du protothème à l'état ferrique Fe^{+++} selon le schéma simplifié suivant et cette transformation entraînerait la disparition de la molécule d'hémoglobine *hb*.



(²) Non travailleur : 2 600 cal ; travailleur moyen : 4 180 cal ; travailleur de force 5 300 cal.

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de l'hydratation des protéines par la méthode thermogravimétrique.* Note de MM. **Clément Duval** et **Ladislas Robert**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Étude thermogravimétrique par chauffage continu ou isotherme de diverses protéines (traitées ou non par l'acétaldéhyde) et hauts polymères (caséine, gélatine, fibrine, édestine, sérumalbumine de Bœuf, protamine, nylon, rilsan).

L'étude de l'affinité des protéines (et, en général, des hauts polymères) pour l'eau est susceptible de fournir des renseignements utiles sur le nombre et l'arrangement des groupements polaires, comme l'ont montré Bull, Pauling et autres ([1]), ([2]), ([3]). En outre, le « poids sec » des solutions protéiques pures est une des caractéristiques le plus souvent mesurées en vue d'en déterminer la concentration. Pourtant, Bull a montré dans son Mémoire désormais classique, que le poids sec d'une protéine est loin d'être indépendant de la température et de la durée de chauffage. En étudiant le poids des protéines après 2 h de maintien à des températures différentes (entre 80 et 137°), cet auteur arrive à la conclusion qu'il n'existe pas de température à laquelle un poids constant puisse s'obtenir. Ceci n'est pas parfaitement justifié car une étude cinétique du poids à des températures différentes ne semble pas avoir été effectuée. La thermobalance ([4]) est l'instrument de choix pour une telle étude car elle permet d'effectuer des enregistrements de poids à des températures constantes de longue durée.

Nous avons donc effectué deux sortes de mesures : 1° à température constante (80, 110, 150°) atteinte avec une vitesse de 100°/h; 2° en chauffage continu depuis 20 jusqu'à 250° environ en augmentant la température du four linéairement suivant 50, 100 ou 200°/h. Le poids de la substance est enregistré à la plume soit en fonction du temps, soit en fonction de la température. Les protéines étudiées sont préalablement saturées de vapeur d'eau à la température du laboratoire (16-20°) en les gardant pendant plusieurs jours sous une cloche en atmosphère saturée d'eau. La thermobalance choisie accuse une sensibilité de 1/10e de milligramme pour une charge de 1 g et la température est connue à mieux qu'un demi-degré près.

Les tracés obtenus présentent alors les caractéristiques suivantes. Ils offrent une forme en S semblable à celle que l'on trouve chez les isothermes

---

([1]) H. B. Bull, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1499.

([2]) L. Pauling, *ibid.*, 67, 1945, p. 555.

([3]) A. D. Mc Laren et J. W. Rowen, *J. Polymer Sc.*, 7, 1951, p. 289.

([4]) C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier, 1953.

d'adsorption ([3]). On n'atteint pas toujours un palier horizontal. Souvent, la courbe est continuellement descendante, parfois, il est vrai, avec une pente très faible (quelques dixièmes de milligramme de perte de poids à l'heure), en accord avec les constatations de Bull. Pour certaines protéines, toutefois, on trouve des paliers isothermes plus ou moins longs suivant lesquels le poids ne change pas; mais, la quantité d'eau perdue dépend étroitement de la température de l'isotherme. Il n'est pas toujours certain cependant que toute perte de poids soit exclusivement due à la vapeur d'eau. Les données suivantes sont relatives à un échantillon de caséine et de gélatine :

Eau perdue, rapportée à 100 g *de protéine sèche* (1re *méthode*).

	80°.	110°.	150°.
Caséine....................	12,95	16,68	16,61
Gélatine....................	37,6	38,8	43,6

Les quantités d'eau perdue sont calculées à partir des paliers horizontaux atteints entre 1 et 2 h de chauffage. La figure 1 montre les courbes de déshydratation pour la gélatine (*a* : 80°; *b* : 110°; *c* : 150°);.

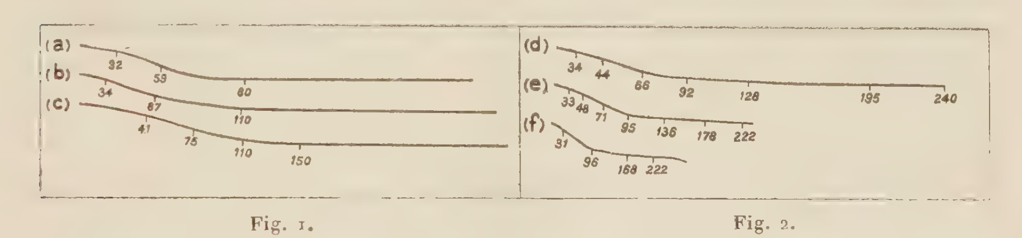


Fig. 1. Fig. 2.

L'étude de la cinétique de la perte de poids en fonction de la vitesse de chauffage est susceptible de fournir des renseignements sur l'énergie d'activation de la déshydratation des protéines (2e méthode). De telles études cinétiques sont justifiées car le phénomène de l'hystérèse cause parfois une ambiguïté pour l'interprétation thermodynamique des isothermes d'adsorption. Des considérations stériques du mécanisme de l'hydratation ([1]), ([3]) rendent plausible la nécessité d'une énergie d'activation relative au déplacement de l'eau de ces liaisons hydrogène avec les groupements hydrophiles des protéines. Des calculs approximatifs basés sur la pente des courbes originales de la figure 2 (gélatine traitée par l'acétaldéhyde; courbes en chauffage continu; *d* : 50°/h; *e* : 100°/h; *f* : 200°/h) conduisent à des valeurs de 1600 cal/mol (entre 100 et 200°) et 3 200 cal/mol (entre 50 et 100°). Pour la gélatine non traitée, ces valeurs sont respectivement 460 et 3 500 cal/mol. Des calculs semblables à partir des isothermes de la gélatine (méthode n° 1) donnent environ 600 cal/mol pour l'énergie d'activation (obtenues à partir des graphiques : logarithme

du pourcentage d'eau perdue en fonction de l'inverse de la température absolue). Ces valeurs relativement basses sont, pour le moment difficiles à interpréter en fonction de la structure de protéines hydratées et peuvent dépendre de la faiblesse relative des liaisons hydrogène entre les chaînes peptidiques de la gélatine signalée par Pauling (2).

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du calcium sur la cinétique de protéolyse de la lactoglobuline par la trypsine.* Note de Mlle **Jeannine Yon**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Le calcium diminue la vitesse de digestion de la lactoglobuline par la trypsine par suite de la formation d'un complexe lactoglobuline-Ca. Nous donnons les constantes d'affinité et de vitesse ainsi que les énergies d'activation intervenant dans cette hydrolyse.

Au cours d'une protéolyse, l'influence des ions calcium peut s'exercer à la fois sur l'enzyme (3), (4), (5) pour le protéger contre son inactivation aux pH alcalins (6), (9), et sur le substrat (3), (4). Nous nous sommes proposé de déterminer en présence de calcium les constantes de vitesse et d'affinité intervenant dans la protéolyse de la lactoglobuline par la trypsine, dont la cinétique avait déjà été étudiée dans les conditions normales (7) en tampon borate à pH 7,1 et 35°C.

Nous avons pu prouver que dans les conditions où nous nous sommes placé, l'action de calcium (ajouté sous forme de chlorure) s'exerce uniquement sur le substrat et retarde sa digestion par l'enzyme. La trypsine que nous ajoutons se trouve vers pH 5; toutefois la quantité utilisée est si faible que le pH de l'ensemble n'est pas modifié. Dans ces conditions le calcium ne modifie pas l'activité de l'enzyme; en effet, si le calcium est ajouté en même temps que la trypsine ou même s'il a été mis préalablement en contact avec l'enzyme, la vitesse d'hydrolyse est la même qu'en absence de calcium. Cette vitesse n'est ralentie que si le substrat a incubé au moins dix minutes en présence de calcium.

---

(1) M. M. Bier et F. F. Nord, *Arch. Biochem. Biophys.*, 33, 1951, p. 320.
(2) Ch. Carr, *Arch. Biochem. Biophys.*, 40, 1952, p. 286.
(3) L. Gorini, *Biochem. Biophys. Acta*, 7, 1951, p. 318.
(4) L. Gorini et L. Audrain, *Biochem. Biophys. Acta*, 9, 1952, p. 180.
(5) M. M. Green et H. Neurath, *J. Biol. Chem.*, 204, 1953, p. 379.
(6) M. Kunitz et J. H. Northrop, *J. Gen. Physiol.*, 17, 1934, p. 591.
(7) F. Labeyrie et J. Yon, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 186.
(8) F. Mac Lean et A. B. Hastings, *J. Biol. Chem.*, 108, 1935, p. 285.
(9) J. H. Northrop, M. Kunitz et R. M. Herriot, *Cristalline Enzymes*, 2e édit., Colombia Press, 1948.

En comparant les vitesses initiales de protéolyse pour diverses concentrations de calcium, nous avons obtenu la constante de dissociation K_i du complexe lactoglobuline-Ca. Nous l'avons déterminée pour différentes concentrations de substrat. Les valeurs obtenues permettent de conclure que K_i est indépendant de la concentration, c'est une vraie constante d'équilibre. Sa valeur est de $3{,}5.10^{-3} \pm 0{,}5.10^{-3}$, donc voisine de celles qui ont été trouvées pour la fixation de calcium par d'autres protéines [2], [8].

Pour étudier la cinétique, nous avons fait varier systématiquement les concentrations du chlorure de calcium, de l'enzyme et du substrat. Cette étude ainsi que l'examen de la digestion complète nous a conduit à adopter le schéma suivant pour rendre compte des résultats expérimentaux :

(1) $$E + S \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \overset{k_s}{\rightarrow} E + P,$$

(2) $$A + S \underset{k'_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} SA,$$

(3) $$SA + E \underset{k'_3}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} ESA \overset{k_a}{\rightarrow} E + A + P,$$

dans lequel (A) représente la concentration en calcium, E et S respectivement celle de l'enzyme et celle du substrat ; $K_m = (k'_1 + k_s)/k_1$, $K_i = k'_2/k_2$ et $K_a = (k'_3 + k_a)/k_3$, les k étant les constantes de vitesse spécifique. Nous connaissons déjà K_m, k_s et k_i ; en écrivant qu'à chaque instant la vitesse $v = k_s(ES) + k_a(ESA)$, nous obtenons une expression générale de la vitesse

$$v = \frac{k_s es K_i K_a + k_a es (A) K_m}{K_m K_a K_i + K_m K_a (A) + K_a K_i (A) + K_m s (A)},$$

e, s, étant les concentrations totales de l'enzyme et du substrat.

On retrouve l'équation de Henri-Michaëlis quand (A) est nul ou très petit. Quand (A) est très grand il résulte des données expérimentales que S devient négligeable devant SA et ES devant ESA et nous arrivons à une formule simplifiée exprimant la vitesse dans ce cas :

$$v = \frac{k_a es}{K_a \frac{[K_i + (A)]}{(A)} + s}.$$

Cette formule permet de calculer K_a et k_a et de connaître le mode d'action du calcium. Les constantes de vitesse et d'équilibre sont respectivement $0.6{,}10^{-5}$ liaisons peptitiques détruites par minute et par milligramme d'azote et $5{,}8.10^{-4}$ mol/l, alors que pour la lactoglobuline seule k_s a une valeur de 2.10^{-5} liaisons peptitiques /mn/mg de N et K_m est égal à $1{,}7.10^{-4}$ M.

D'autre part nous avons fait des mesures à plusieurs températures, ce qui a permis de déterminer les variations d'énergie libre ΔF^*, d'enthalpie ΔH^* et d'entropie ΔS^* des processus d'activation des complexes. Le tableau ci-dessous

indique les valeurs obtenues ainsi que les valeurs de ΔF, ΔH et ΔS correspondant aux équilibres de formation de ces complexes. Les équilibres ne sont pas modifiés, seule varie la vitesse de protéolyse.

Réaction (1).		Réaction (2).	Réaction (3).	
Formation du complexe.	Activation du complexe.	Formation du complexe.	Formation du complexe.	Activation du complexe.
$\Delta F_1 = -5\,300$ cal	$\Delta F_1^* = 19\,700$ cal	$\Delta F_2 = -3\,400$ cal	$\Delta F_3 = -4\,700$ cal	$\Delta F_3^* = 20\,000$ cal
$\Delta H_1 \sim \Delta S \sim 0$	$\Delta H_1^* = 28\,000$ cal	$\Delta H_2 \sim \Delta S_2 \sim 0$	$\Delta H_3 \sim \Delta S_3 \sim 0$	$\Delta H_3^* = 28\,000$ cal
	$\Delta S_1^* = 27_{,2}$ U. E.			$\Delta S_3^* = 24$ U. E.

Il résulte de ce travail que la présence de calcium diminue la vitesse de digestion tryptique de la lactoglobuline; il s'établit un équilibre entre le substrat, le calcium et le complexe substrat-Ca. Ce complexe est encore susceptible d'être attaqué par l'enzyme mais avec une vitesse trois fois plus faible que pour la lactoglobuline seule. L'affinité de l'enzyme pour ce complexe est aussi plus faible. L'énergie d'activation reste la même lorsqu'il y a du calcium dans le milieu; on n'observe qu'une légère diminution de l'entropie.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification de l'inositomonophosphate préparé par hydrolyse diastasique de l'acide phytique. Comparaison avec l'ester obtenu par hydrolyse chimique.* Note (*) de MM. **Paul Fleury**, **André Desjobert** et **Jean Lecoq**, présentée par M. Maurice Javillier.

Si l'on excepte l'hexaphosphate, c'est sans conteste l'ester monoorthophosphorique qui, parmi les divers esters phosphoriques du méso-inositol, a fait l'objet du plus grand nombre de travaux. Il a été isolé avec un faible rendement pour la première fois en 1914 par Anderson dans les produits de l'hydrolyse enzymatique ([1]) et chimique ([2]) de l'acide phytique, puis retrouvé par un certain nombre d'auteurs parmi les produits d'hydrolyse de divers phosphatides ([3]). Il a été également obtenu en faible proportion au cours de recherches sur l'hydrolyse de l'acide phytique par J. Courtois avec Joseph ([4]) et avec Masson ([5]). A la suite de ces travaux, l'un de nous a pu mettre au point des techniques d'isolement permettant d'obtenir

(*) Séance du 4 janvier 1954.

([1]) R. J. Anderson, *J. Biol. Chem.*, 18, 1914, p. 441; S. Posternak et Th. Posternak, *Helv. Chim. Acta*, 12, 1929, p. 1165.

([2]) R. J. Anderson, *J. Biol. Chem.*, 17, 1914, p. 171.

([3]) H. Wittcoff, *The phosphatides*, Reinhold, New-York, 1951.

([4]) J. Courtois et G. Joseph, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 30, 1948, p. 610 et G. Joseph, *Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Paris, 1948.

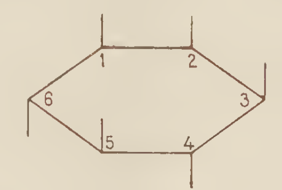
([5]) J. Courtois et M. Masson, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 314 et M. Masson, *Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Paris, 1950.

l'ester avec des rendements convenables par hydrolyse de l'acide phytique par voie diastasique ([6]) et par voie chimique en milieu de pH supérieur à 7,5 ([7]).

Il nous a paru intéressant de chercher à déterminer la structure exacte des composés obtenus, ce qui, à notre connaissance, n'avait pas été tenté jusqu'à maintenant. En effet, la formule stéréochimique du mésoinositol laisse prévoir six isomères possibles qui sont, en suivant le mode de numérotation de Fletcher et collaborateurs ([8]) : deux composés inactifs par compensation (positions 2 et 5) et quatre actifs sur la lumière polarisée formant deux couples d'énantiomorphes (1 et 3 d'une part, 4 et 6 d'autre part).

Pour atteindre le but que nous nous étions assignés, nous avons comparé les corps obtenus selon les techniques déjà signalées ([6]), ([7]) à l'inositol-2-phosphate dont nous avons effectué la synthèse selon la technique de Iselin ([9]). Cette synthèse, effectuée à partir du scyllomésoinosose dont la structure a été fixée par Posternak ([10]) mène à un ester dont la structure paraît bien établie.

Cette comparaison ne nous a pas permis de les distinguer, ni par le point de fusion des acides libres, ni par leurs courbes de titration, ni par leur comportement vis-à-vis des agents chimiques d'hydrolyse, ni par leurs vitesses initiales d'oxydation par l'acide periodique.



Mésoinositol. Numération d'après Fletcher.

Par contre, l'examen de leurs spectres infrarouges ainsi que des figures de diffraction qu'ils donnent avec les rayons X (poudres de cristaux), montre que l'inositolmonophosphate obtenu par hydrolyse chimique de l'acide phytique (IP_1C) est différent de celui obtenu par hydrolyse diastasique (IP_1D), alors que ce dernier se révèle identique à l'inositol-2-monophosphate de synthèse. La description de nos divers essais ainsi que le détail des spectres obtenus feront l'objet d'une publication ultérieure.

([6]) A. Desjobert et P. Fleurent, Recherches inédites.

([7]) A. Desjobert, Recherches inédites.

([8]) H. G. Fletcher, L. Anderson et H. A. Lardy, *J. Org. Chem.*, **16**, 1951, p. 1238.

([9]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 3822.

([10]) *Helv. Chim. Acta*, **25**, 1942, p. 746.

En conclusion, les déterminations effectuées permettent d'identifier IP_1D à l'inositol-2-monophosphate. Mais il n'est pas possible, en l'état actuel de nos travaux, de savoir si IP_1C est un corps homogène isomère de l'inositol-2-monophosphate ou un mélange de plusieurs isomères. Cependant son spectre infrarouge et son diagramme de rayons X ne contenant pas plus de bandes que ceux de IP_1D, nous sommes portés à penser qu'il s'agit bien d'un corps homogène. Dans ce dernier cas, il faudrait admettre que l'hydrolyse chimique de l'acide phytique telle que nous l'avons conduite ([7]) présenterait, elle aussi, une certaine spécificité.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet du jeûne protéique prolongé sur les acides pentosenucléiques et désoxypentosenucléiques du pancréas et des surrénales.* Note (*) de M. **Paul Mandel**, Mlle **Monique Jacob** et Mme **Liba Mandel**, présentée par M. Maurice Javillier.

Sous l'effet d'un jeûne protéique prolongé, on note une réduction considérable de la quantité absolue des acides pentose et désoxypentose nucléiques du pancréas et des surrénales comme de la rate. Le comportement de ces organes s'oppose à celui du foie, du cerveau, des muscles, dont l'ADN reste constant dans les mêmes conditions. La diminution de l'APN du pancréas est plus forte que celle des autres organes.

Au cours de recherches antérieures ([1]), nous avons constaté qu'à la suite d'un jeûne protéique prolongé, la quantité absolue d'acides pentosenucléiques (APN) du foie, des reins et des muscles diminue dans des proportions allant de 30 % pour le foie et les reins à 60 % pour le muscle strié, alors que l'APN du cerveau reste constant. La quantité absolue d'acides désoxypentosenucléiques (ADN) de tous ces organes s'avère par contre constante. D'autre part, il nous a été possible de constater que la quantité moyenne d'ADN par noyau de rein restait inchangée malgré un jeûne total de six jours et que la quantité moyenne d'ADN par noyau hépatique ne variait pas malgré un jeûne protéique sévère. Ce dernier fait a été confirmé par d'autres auteurs ([2]). L'ensemble de ces constatations tendait à montrer le caractère de constante quantitative tissulaire et nucléaire de l'ADN. En opposition avec les faits rapportés pour le cerveau, le rein, le foie et les muscles, l'ADN de la rate accuse une réduction notable sous l'effet d'un jeûne total ou protéique ([3]). Il nous a paru alors intéressant d'examiner le comportement de deux glandes,

(*) Séance du 4 janvier 1954.

([1]) P. Mandel, M. Jacob et L. Mandel, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 2019; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **32**, 1950, p. 80.

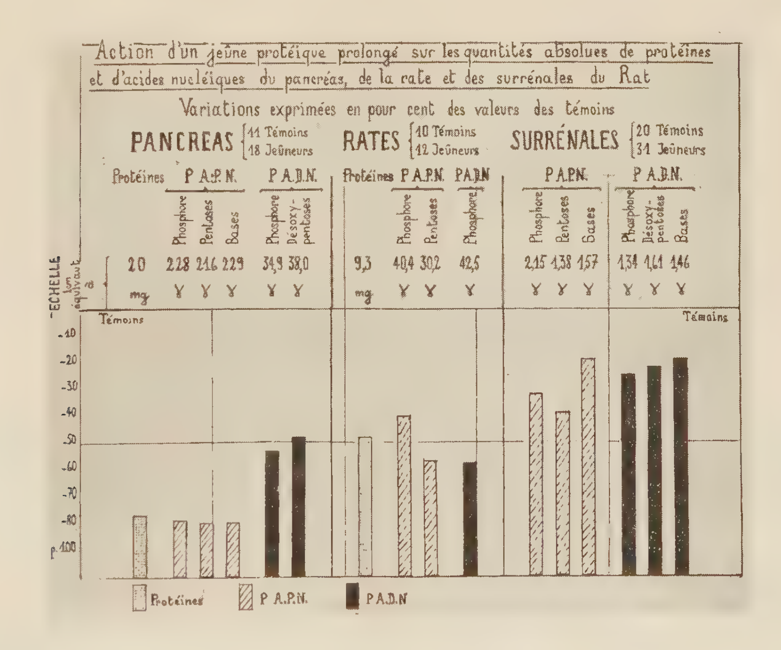
([2]) R. M. Campbell et H. W. Kosterlitz, *Science*, **115**, 1952, p. 84.

([3]) M. Jacob, L. Mandel et P. Mandel, *Experientia*, **7**, 1951, p. 269.

l'une endocrine et exocrine : le pancréas, l'autre endocrine : la surrénale, à la suite d'une dénutrition azotée.

Nos essais ont porté sur 79 rats blancs groupés en lots homogènes du même sexe et de la même portée. Dans chaque lot deux à trois sujets ont servi de témoins. Les autres ont été soumis à un régime synthétique dont la composition a été publiée antérieurement ([1]). Les animaux ont été sacrifiés par décapitation et les organes rapidement prélevés. Les acides nucléiques ont été fractionnés selon la technique de Schmidt et Thannhauser ([4]) avec une modification rapportée ailleurs concernant l'extraction lipidique ([1]). L'ADN a été précipité de l'hydrolysat alcalin par l'acide perchlorique et l'acide chlorhydrique. Nous avons adopté ce mode de précipitation à la suite des observations d'Ogur ([5]) montrant l'avantage de l'emploi de l'acide perchlorique pour le dosage des bases puriques dans l'ultraviolet. Nous avons déterminé dans la fraction ribonucléique, le phosphore, les pentoses et les bases azotées, dans la fraction contenant l'ADN, le phosphore et suivant le cas les désoxypentoses et les bases après extraction à l'acide perchlorique chaud (80°). Toutes les valeurs sont exprimées en équivalent de P nucléique.

Les résultats de nos essais sont consignés dans le graphique ci-dessous. La moyenne des valeurs des témoins est représentée par une ligne parallèle à l'axe des abcisses dont l'ordonnée est égale à 100 mm. Une échelle



consignée au-dessus de chaque colonne permet de retrouver les résultats expérimentaux. La même échelle a été adoptée pour les animaux en expérience. Ce mode de représentation permet de saisir directement les

([4]) *J. Biol. Chem.*, **161**, 1945, p. 83.
([5]) M. Ogur et G. Rosen, *Arch. Biochem.*, 25, 1950, p. 262.

variations en pour cent. Nous avons joint aux résultats concernant le pancréas et les surrénales, ceux obtenus pour la rate.

Il apparaît que les trois organes : rate, pancréas, surrénales se comportent d'une façon analogue manifestant une réduction à la fois de la totalité des APN et des ADN à la suite d'un jeûne protéique prolongé. On est frappé par la réduction de l'APN du pancréas qui dépasse celle de tous les autres organes étudiés. Ce fait est à rapprocher des troubles graves de la fonction exocrine du pancréas observée dans les états de carence protéique en pathologie humaine. La diminution de l'APN du pancréas est bien plus importante que celle de l'ADN, ce qui n'est pas le cas pour la rate et les surrénales. Ainsi le comportement des deux glandes étudiées et de l'organe lymphoïde se trouve en opposition pour ce qui est de l'ADN avec les faits observés au niveau du foie, du rein, du cerveau et des muscles. Il est intéressant de noter d'autre part que si les valeurs obtenues par le dosage du phosphore, des pentoses et des bases, soit de la fraction APN, soit de la fraction ADN, diffèrent entre elles, le taux de la réduction est très sensiblement parallèle quel que soit le constituant des acides nucléiques que l'on dose.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur les composés aminés non saturés. X. Propriétés nicotiniques excitantes de sels d'ammonium quaternaires éthyléniques*, cis *et* trans. Note (*) de MM. **Joseph Jacob**, **Israël Marszak**, **Martin Olomucki** et **Roland Epsztein**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les activités nicotiniques de divers isomères éthyléniques *cis* et *trans* à fonction ammonium quaternaire ont été étudiées. Les influences de cette isomérie, de la longueur de la chaîne, de la présence d'une double liaison et de l'introduction d'un groupement CH=CH ont été dégagées.

Dans la Note précédente [1] nous avons décrit la synthèse et les propriétés parasympathomimétiques de divers isomères *cis* et *trans* à fonction ammonium quaternaire. Nous étudions ici les activités nicotiniques excitantes de certaines de ces substances auxquelles a été adjoint un nouveau couple de dérivés éthyléniques; les iodures de triméthylammonium-1 octène-2 *cis*, F 148° et *trans*, F 186° (tableau I).

Pour les dérivés actifs, on voit tout d'abord (tableau I, colonne *a*) que chacun des dérivés *cis* est nettement moins efficace que son isomère *trans*, sauf dans le cas du couple IV. Dans chacune des séries étudiées, *cis* et *trans*, l'activité la plus intense est présentée par le terme en C_6 (colonne *b*). Tous ces dérivée en α ou β sont moins efficaces que leur isomère ω (colonne *c*); de ces derniers

(*) Séance du 21 décembre 1953.

(1) I. Marszak, M. Olomucki, R Epsztein et J. Jacob, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 166.

rapports on peut déduire que chaque terme *cis* ou *trans* en α est moins efficace que son isomère en β de même configuration, ce qui a été vérifié par comparaison directe. D'autre part, en se basant sur les différences d'activités entre les éthyléniques en ω et les corps saturés correspondants [2], on peut déduire que ces derniers sont nettement plus actifs que les α- et β-éthyléniques lorsque le nombre d'atomes de carbone de la chaîne est égal ou inférieur à 6. Pour les termes en C_7, la comparaison expérimentale directe, nécessaire, a montré que IV-*cis* est plus efficace (1,3 fois) et le IV-*trans*, pratiquement aussi actif que l'iodure d'heptyltriméthylammonium. Tous ces faits rappellent ceux qui avaient été observés pour les composés acétyléniques correspondants [2], de sorte que, pour les propriétés nicotiniques, l'influence de la double liaison (aussi bien dans les composés *cis* que *trans*) est voisine de celle de la triple liaison.

TABLEAU I.

Activités nicotiniques excitantes des isomères cis *et* trans, *non oxygénés, à fonction ammonium quaternaire (hypertension chez le Chien atropinisé).*

	Rapport *cis-trans*	Activité des isomères *cis*		*trans*	
	(*a*).	(*b*).	(*c*).	(*b*).	(*c*).
Série α (CH=CH *en* 2-3).					
I. $CH_3CH=CHCH_2N(CH_3)_3I$	0,15	0,03	0,1	0,2	0,8
II. $C_2H_5CH=CHCH_2N(CH_3)_3I$	0,7	0,3–0,5	0,3	0,5–0,6	0,5
III. $C_3H_7CH=CHCH_2N(CH_3)_3I$	0,7	1	0,3	1	0,4–0,5
IV. $C_4H_9CH=CHCH_2N(CH_3)_3I$	1,5	0,7	0,5	0,7	0,3–0,4
V. $C_5H_{11}CH=CHCH_2N(CH_3)_3I$	0/0	→ 0	0/0	→ 0	0/0
Série β (CH=CH *en* 3-4).					
VI. $CH_3CH=CH(CH_2)_2N(CH_3)_3I$	0,7	≦ 1	0,5	0,6	0,6
VII. $C_2H_5CH=CH(CH_2)_2N(CH_3)_3I$	0,5	1	0,4	1	0,6

Sont prises comme unités expérimentales : *a*, l'activité de l'isomère *trans*; *b*, l'activité du terme en C_6 (pour chaque série); *c*, l'activité de l'isomère (*).

D'autre part, et pour les dérivés étudiés, l'introduction du groupement —CH=CH— accroît l'activité lorsque le composé qui en résulte possède dans sa chaîne un nombre de carbones égal ou inférieur au nombre optimal de 6, la diminue lorsque ce nombre est dépassé; ceci nous paraît indiquer nettement un rôle stérique pour ce groupement. De même, on serait tenté d'interpréter l'inversion des différents rapports (activités des α-éthyléniques/activités des

(2) J. JACOB, I. MARSZAK, R. EPSZTEIN, M. OLOMUCKI et J.-P. GUERMONT, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1289.

corps saturés, et activités des dérivés α-*cis*/activités des α-*trans*), observée lors du passage d'un terme en C_6 à un terme en C_7, sur une base également stérique : en effet, la double liaison raccourcit modérément la molécule et l'on peut penser que ce raccourcissement sera préjudiciable si la molécule saturée initiale est de longueur égale ou inférieure à la longueur optimale, favorable dans le cas contraire; et de même, la configuration éthylénique la plus courte, c'est-à-dire la configuration *cis*, est moins ou plus active que la forme *trans*, selon que cette différence de longueur tend à éloigner ou à rapprocher l'encombrement de la molécule de l'encombrement optimal. Ceci ne doit pas faire négliger des facteurs réactionnels qu'indique déjà la différence d'activité entre les isomères α et β éthyléniques.

TABLEAU II.

Influence de l'introduction d'un groupement CH=CH *sur l'activité nicotinique de composés non oxygénés.*

Nombre de C du corps éthylénique.	Nos.	CH=CH en 2-3 (α). *cis.*	CH=CH en 2-3 (α). *trans.*	Nos.	CH = CH en 3-4 (β). *cis.*	CH = CH en 3-4 (β). *trans.*
5	II	5–7	7–10	VI	12	15
6	III	1,2–1,5	1,5–2	VII	1,5	2,5
7	IV	0,6	0,4	–	–	–
8	V	→ 0	→ 0	–	–	–

Toutes ces activités ont été déterminées en comparant l'activité du composé éthylénique à celle du corps saturé comportant deux atomes de carbone de moins.

En tout état de cause, les activités nicotiniques n'évoluent pas, en général, comme les activités parasympathomimétiques; les deux différences essentielles nous paraissent être : *a*. le nombre optimal d'atomes de carbone (six, et non cinq); *b*. le caractère généralement semblable des influences des double et triple liaisons pour les activités nicotiniques, généralement différent pour les activités parasympathomimétiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la dégradation des acides cétoniques par les extraits de* Clostridium sporogenes. Note (*) de MM. **Bention Nisman** et **Susan B. Wiesendanger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les extraits de *Cl. sporogenes*, obtenus par les ultrasons, dégradent le pyruvate de Na, en présence de phosphate minéral et d'oxygène comme accepteur d'électrons en acétylphosphate. CO_2 et H_2O_2 [1], [2]. En anaérobiose, la réaction oxydative dépend d'un système accepteur d'électrons tel que : l'alanine synthase, ou la glycine et la proline réductases.

(*) Séance du 4 janvier 1954.

[1] B. Nisman, *Comptes rendus*, 1950, **230**, p. 248.

[2] B. Nisman et J. Mager, *Nature*, 169, 1952, p. 709.

Réactions catalysées. — Les extraits de *Cl. sporogenes* oxydent les acides α-cétoniques comme suit :

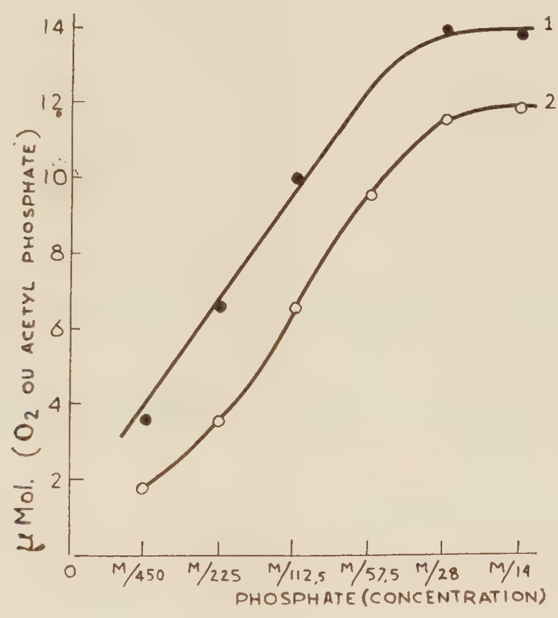
$$(1)\qquad R-CO-COOH \xrightarrow[O_2]{PO_4^{\equiv}} R-COO-PO_3H_2 + CO_2 + H_2O_2.$$

Aérobiose

$$(2)\qquad 2CH_3-CO-COOH \xrightarrow[DPN]{NH_3\,?} CH_3COOH + CO_2 + CH_3CH\,NH_2COOH.$$

Anaérobiose

Effet de la concentration en phosphate minéral sur la réaction 1. — La réaction oxydative dépend strictement de la concentration en phosphate minéral (*fig.* 1). L'oxydation des acides α-cétoniques est optima à pH 6,5.



50 μM de pyruvate + concentrations variables de phosphate + 0,5 ml d'enzyme (poids sec 40 mg environ) qui ne décompose pas l'acétyl-phosphate. Volume final : 3 ml. Phase gazeuse : air. Température : 37°C. Temps expérim. : 40 mn. I = acétyl-phosphate. II = consommation d'O_2. (Dans le puits central : 0,2 ml KOH à 20 %.)

Acides α-cétoniques dégradés. — Les extraits dégradent en dehors du pyruvate l'« α-céto-valine » et l'« α-céto-leucine » donnant naissance respectivement à l'isobutyryl-phosphate et à l'isovaléryl-phosphate. La vitesse de dégradation de ces substrats par rapport à celle du pyruvate est beaucoup plus faible (Tableau I).

Dépendance de l'activité oxydative de la présence du coenzyme A (CoA), *diphosphopyridine nucléotide* (DPN), *cocarboxylase* (DPT) *et de l'acide α-lipoïque.* — Des extraits préparés par broyage avec de l'alumine et élution par du tampon phosphate pH 6,4 possèdent une activité oxydative négligeable en absence des cofacteurs mentionnés plus haut. Les pyruvodeshydrogénases

de *Clostridium saccharobutyricum* [2], *Escherichia coli* et *Streptococcus fæcalis* [4] sont activées par les mêmes cofacteurs.

TABLEAU I.

Substrat.	Oxygène consommé μ atomes.	Acyl-phosphate formé μM.	$\frac{-O_2}{acyl\text{-}PO_4}$	Tampon phosphate
Pyruvate 50 μM	23	12	0,96	225 μM
α-cétovaline 50 μM	18	9	1	»
α-cétoleucine 50 μM	8	4	1	»

Anaérobiose.

Substrat.	μM +CO₂.	μM +acétate.	μM +alanine.	Tampon.
Pyruvate 50 μM	17,4	18	20	Phosphate 225 μM
Idem + α-cétoglutarate 10 μM	12,3	13	–	» »
Idem + glutamate 10 μM	17,4	14	–	» »
Pyruvate	11,8	12		Tris 100 μM
Idem + enzyme préincubé avec NH_2OH.	15,4	16	–	Phosphate 225 μM

Mécanisme de la réaction oxydative. — L'intervention du CoA et du phosphate minéral s'explique par le couplage de l'activité deshydrogénasique avec la phosphotransacétylase (III) [5].

La cocarboxylase (DPT) et l'acide α-lipoïque intervenant dans les stades primaires de la décarboxylation oxydative l'ensemble de cette réaction pouvant être schématisée comme suit [2] [4] :

$$\text{Pyruvate} \xrightarrow[\text{ac. }\alpha\text{-lipoïque}]{\text{DPT}} X \xrightarrow[\text{DPN}]{\text{CoA}} \text{Acétyl} \sim \text{CoA} + \text{DPNH}^+ + \text{H}^+ + \text{CO}_2$$
$$\downarrow\uparrow \ PO_4^{=}$$
$$\text{Acétyl} \sim \text{phosphate} + \text{CoA}$$

(I) (II) (III)

La réoxydation du $DPNH^+$ étant assurée en aérobiose par une diaphorase et en anaérobiose par le système 2 [2], [3].

Étude de la réaction anaérobie de dégradation du pyruvate. — La dismutation anaérobie du pyruvate en alanine, acétate et CO_2, s'effectue en présence de phosphate comme en son absence (tableau I).

La vitesse de la dismutation est cependant plus rapide en présence de phosphate minéral. L'addition de glutamate en quantité catalytique ou d'α-céto-glutarate + NH_3, aussi bien que la préincubation de l'enzyme avec de l'hydroxylamine (en vue d'éliminer le pyridoxal phosphate) ne modifient pas

(3) B. NISMAN, *Bacteriol. Rev.*, 18, 1954.
(4) I. C. GUNSALUS, *J. Comp. Cell. Physiol.*, 41, 1953, supp. 1, p. 113.
(5) E. R. STADTMAN, *J. Comp. Cell. Physiol.*, 41, 1953, supp. 1, p. 89.

la vitesse de la dismutation. Ces derniers résultats sont en faveur d'une amination réductrice du pyruvate comme nous l'avons déjà montré précédemment ([6]).

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Une nouvelle famille de composés tuberculostatiques : les 1-acyl-4-arylthiosemicarbazides.* Note de MM. **N. P. Buu-Hoï**, **Ng. Dat Xuong** et **Ng. H. Nam**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

On montre que les arylsénévols réagissent aisément avec les hydrazides pour donner des 1-acyl-4-arylthiosemicarbazides, composés nouveaux d'intérêt pharmacodynamique possible en raison de leur activité tuberculostatique. On formule l'hypothèse que le mécanisme d'action de ces corps est lié à leur pouvoir de chélation vis-à-vis des métaux.

Des études faites ces dernières années sur les relations entre constitution chimique et activité tuberculostatique des molécules, il ressort que de très nombreuses substances doivent leur activité inhibitrice vis-à-vis du bacille de Koch à leurs propriétés complexantes vis-à-vis des métaux ayant un rôle biocatalytique. La molécule d'une telle substance serait formée de deux parties : un groupement toxophore, capable de concourir avec des protéines enzymatiques bacillaires pour la captation de certains oligoéléments, et un support qui permet au groupement complexant de parvenir dans la zone où il doit exercer au mieux son action compétitrice. Cette hypothèse explique l'activité des hydrazides, acides hydroxamiques, *ortho*-hydroxycétones, ou thiocarbanilides ([1]).

Nous décrivons ici une famille nouvelle de tuberculostatiques : les 1-acyl-4-arylthiosemicarbazides (I). Ces composés s'obtiennent, avec des rendements

$$\underset{\text{(I)}}{R-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-NH-NH-\underset{\displaystyle S}{\overset{\|}{C}}-NH-Ar} \qquad \underset{\text{(II)}}{N\langle C_5H_4\rangle-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-NH-NH-\underset{\displaystyle S}{\overset{\|}{C}}-NH-\langle C_6H_4\rangle-OC_2H_5}$$

en général quantitatifs, lorsqu'on fait réagir un arylsénévol Ar—N=C=S sur une hydrazide R—CO—NH—NH_2 en milieu alcoolique. Le tableau ci-après réunit plusieurs de ces 1-acyl-4-arylthiosemicarbazides. En partant d'hydrazides elles-mêmes tuberculostatiques (isonicotinhydrazide, nicotinhydrazide, 5-chlorosalicylhydrazide) et d'arylsénévols *p*-substitués, on aboutit à des molécules telles que la 1-isonicotinoyl-4-*p*-éthoxyphénylthiosemicarbazide (II), qui participe à la fois de la structure du rimifon et de celle du 4.4-diéthoxythiocarbanilide, c'est-à-dire de deux produits hautement actifs ([2]). Lorsqu'on part

([6]) B. Nisman et J. Mager, *Nature*, 167, 1952, p. 709.

([1]) Buu-Hoï et Xuong, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 498.

([2]) Mayer, Eisman et Konopka, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 82, 1953, p. 769.

Thiosemicarbazides.	Formules brutes.	Point de fusion.	‰ N calculés.	‰ N trouvés.
1-isonicotinoyl-4-paratolyl-	$C_{14}H_{14}ON_4S$	206°	19,5	19,2
1-isonicotinoyl-4-*p*-méthoxyphényl-	$C_{14}H_{14}O_2N_4S$	199	18,5	18,3
1-isonicotinoyl-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{15}H_{16}O_2N_4S$	202	17,7	17,5
1-isonicotinoyl-4-*o*-éthoxyphényl-	$C_{15}H_{16}O_2N_4S$	203	17,7	17,4
1-isonicotinoyl-4-*p*-isoamyloxyphényl-	$C_{18}H_{22}O_2N_4S$	217	15,6	15,5
1-isonicotinoyl-4-(2.4-xylyl)-	$C_{15}H_{16}ON_4S$	200	18,7	18,4
1-isonicotinoyl-4-α-naphtyl-	$C_{17}H_{14}ON_4S$	232	17,3	17,0
1-isonicotinoyl-4-β-naphtyl-	$C_{17}H_{14}ON_4S$	208	17,3	17,1
1-isonicotinoyl-4-*p*-fluorophényl-	$C_{13}H_{11}ON_4SF$	217	19,3	19,2
1-isonicotinoyl-4-(2.3-xylyl)-	$C_{15}H_{16}ON_4S$	214	18,7	19,0
1-isonicotinoyl-4-(2-diphénylyl)-	$C_{19}H_{16}ON_4S$	203	16,0	15,8
1-nicotinoyl-4-*p*-méthoxyphényl-	$C_{14}H_{14}O_2N_4S$	169	18,5	18,2
1-nicotinoyl-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{15}H_{16}O_2N_4S$	168	17,7	17,8
1-nicotinoyl-4-*p*-isoamyloxyphényl-	$C_{18}H_{22}O_2N_4S$	170	15,6	15,3
1-nicotinoyl-4-α-naphtyl-	$C_{17}H_{14}ON_4S$	208	17,3	17,5
1-nicotinoyl-4-β-naphtyl-	$C_{17}H_{14}ON_4S$	210	17,3	17,2
1-nicotinoyl-4-(2-diphénylyl)-	$C_{19}H_{16}ON_4S$	195	16,0	15,7
1-salicoyl-4-paratolyl-	$C_{15}H_{15}O_2N_3S$	218	13,9	13,6
1-salicoyl-4-*p*-fluorophényl-	$C_{14}H_{12}O_2N_3SF$	210	13,8	13,6
1-salicoyl-4-(2.3-xylyl)-	$C_{16}H_{17}O_2N_3S$	189	13,3	13,0
1-salicoyl-4-(2.4-xylyl)-	$C_{16}H_{17}O_2N_3S$	201	13,3	13,1
1-salicoyl-4-*p*-méthoxyphényl-	$C_{15}H_{15}O_3N_3S$	214	13,2	12,9
1-salicoyl-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{16}H_{17}O_3N_3S$	212	12,7	12,5
1-salicoyl-4-*p*-isoamyloxyphényl-	$C_{19}H_{23}O_3N_3S$	209	11,3	11,0
1-salicoyl-4-α-naphtyl-	$C_{18}H_{15}O_2N_3S$	215	12,5	12,6
1-salicoyl-4-β-naphtyl-	$C_{18}H_{15}O_2N_3S$	208	12,5	12,3
1-(5-chlorosalicoyl)-4-*p*-méthoxyphényl-	$C_{15}H_{14}O_3N_3SCl$	216	11,9	11,6
1-(5-chlorosalicoyl)-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{16}H_{16}O_3N_3SCl$	213	11,4	11,4
1-(5-chlorosalicoyl)-4-*p*-isoamyloxyphényl-	$C_{19}H_{22}O_3N_3SCl$	215	10,3	9,9
1-(5-chlorosalicoyl)-4-(2.4-xylyl)-	$C_{16}H_{16}O_2N_3SCl$	202	12,0	11,9
1-(5-chlorosalicoyl)-4-*p*-fluorophényl-	$C_{14}H_{11}O_2N_3SClF$	231	12,3	12,0
1-(5-chlorosalicoyl)-4-α-naphtyl-	$C_{18}H_{14}O_2N_3SCl$	201	11,3	11,1
1-(5-chlorosalicoyl)-4-β-naphtyl-	$C_{18}H_{14}O_2N_3SCl$	208	11,3	11,5
1-(5-chlorosalicoyl)-4-(2-diphénylyl)-	$C_{20}H_{16}O_2N_3SCl$	188	10,5	10,3
1-(3.5-dichlorosalicoyl)-4-paratolyl-	$C_{15}H_{13}O_2N_3SCl_2$	197	11,3	11,0
1-(3.5-dichlorosalicoyl)-4-*p*-méthoxyphényl-	$C_{15}H_{13}O_3N_3SCl_2$	195	10,8	10,6
1-(3.5-dichlorosalicoyl)-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{16}H_{15}O_3N_3SCl_2$	184	10,5	10,5
1-(3.5-dichlorosalicoyl)-4-α-naphtyl-	$C_{18}H_{13}O_2N_3SCl_2$	190	10,3	10,0
1-(5-bromosalicoyl)-4-*p*-méthoxyphényl-	$C_{15}H_{14}O_3N_3SBr$	216	10,6	10,4
1-(5-bromosalicoyl)-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{16}H_{16}O_3N_3SBr$	212	10,2	10,3
1-(5-bromosalicoyl)-4-(2.4-xylyl)-	$C_{16}H_{16}O_2N_3SBr$	192	10,6	10,4
1-(5-bromosalicoyl)-4-α-naphtyl-	$C_{18}H_{14}O_2N_3SBr$	217	10,0	9,7
1-(5-bromosalicoyl)-4-β-naphtyl-	$C_{18}H_{14}O_2N_3SBr$	204	10,0	9,9
1-(5-bromosalicoyl)-4-(2-diphénylyl)-	$C_{20}H_{16}O_2N_3SBr$	189	9,5	9,3
1-(3.5-dibromosalicoyl)-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{16}H_{15}O_3N_3SBr_2$	178	8,6	8,4
1-lauroyl-4-*p*-isoamyloxyphényl-	$C_{24}H_{41}O_2N_3S$	149	9,6	9,5
1-palmitoyl-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{25}H_{43}O_2N_3S$	143	9,4	9,2
1-palmitoyl-4-*p*-isoamyloxyphényl-	$C_{28}H_{49}O_2N_3S$	147	8,6	8,5
1-phénoxyacétyl-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{17}H_{19}O_3N_3S$	140	12,2	12,0
1-phénacétyl-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{17}H_{19}O_2N_3S$	167	12,8	12,5
1-coumariloyl-4-*p*-éthoxyphényl-	$C_{18}H_{17}O_3N_3S$	188	11,8	11,5

d'une dihydrazide, on peut fixer deux molécules de sénévol : nous avons ainsi obtenu la 1.1'-adipoyl-*bis* [(4-*p*-éthoxyphényl) thiosemicarbazide], F 212° (trouvé : 15.6 % N; calculé : 15.8 %) et la 1.1'-adipoyl-*bis* [4-*p*-isoamyloxy-phényl) thiosemicarbazide] F 204° (trouvé : 13.8 % N; calculé : 13.6 %).

Les 1-acyl-4- arylthiosemicarbazides cristallisent de l'alcool en aiguilles soyeuses incolores, se décomposant par la chaleur. Elles possèdent des propriétés complexantes remarquables : Ainsi, les 1-isonicotinoyl-4-arylthiosemicarbazides donnent avec Cl_3Fe des colorations vert foncé, avec Cl_2Cu, des précipités brun foncé, avec Cl_2Co et Cl_2Ni, des colorations jaunes ou jaune orangé; les 1-(5-chlorosalicoyl)-4-arylthiosemicarbazides donnent avec Cl_3Fe des colorations brun violet intense, et avec Cl_2Cu des précipités bruns.

BACTÉRIOLOGIE. — *Influence, sur l'action diastasique des filtrats de culture de différents germes, du formol et de la chaleur agissant simultanément.* Note (*) de MM. **Rémy Richou**, **Raoul Kourilsky** et Mlle **Jacqueline Schlaepfer**, présentée par M. Gaston Ramon.

Additionnés de 1 ‰ de formol, les filtrats de culture de *B. subtilis*, de *Penicillium notatum* et d'*Actinomyces griseus* conservent la plus grande partie de leur pouvoir antidotique, même après chauffage pendant 30 à 45 mn à 52-55° (1). Les filtrats, ainsi traités, se trouvent même stabilisés dans une certaine mesure (2).

Toutefois, G. Ramon (3) devait constater que, sous l'influence d'une plus grande quantité de formol et de la chaleur ménagée, les filtrats tétaniques perdent non seulement leurs propriétés toxiques, mais aussi leurs propriétés gélatinolytiques.

Nous avons effectué des essais du même ordre en ce qui concerne les filtrats de culture de *Proteus*, de *Pseudomonas æruginosa* et de *B. subtilis*.

Ces filtrats étaient additionnés de 5 ‰ de formol et placés à l'étuve à 40°. A diverses reprises, nous avons titré, dans ces filtrats formolés, le pouvoir gélatinolytique.

Le tableau ci-après rend compte des résultats obtenus.

De même qu'elles se montrent résistantes au chauffage (4), puisqu'elles ne sont guère détruites qu'après 30 mn à 60-80°, les propriétés gélatino-

(*) Séance du 4 janvier 1954.

(1) G. Ramon et R. Richou, *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 213; **222**, 1946, p. 121; **222**, 1946, p. 772.

(2) G. Ramon, R. Richou et Cl. Gerbeaux, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 663.

(3) Ce fait a été également constaté par M. E. Schultze, *Z. Physik Chem.*, **274**, 1942, p. 157.

(4) *Voir*, à ce propos : R. Richou, R. Kourilsky et Mme R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, **147**, 1953, p. 401.

lytiques des divers filtrats de culture étudiés apparaissent également très résistantes [5] à l'action simultanée du formol et de la chaleur ménagée, alors que les propriétés fibrinolytiques sont nettement moins résistantes.

Temps de séjour à l'étuve.	Pouvoir gélatinolytique (en unités). Filtrat de *Proteus* n° 1.	n° 2.	n° 3.	Filtrat de *P. æruginosa*.	Filtrat de *B. subtilis*.
0 jour....	500	500	+50 —100	+1000 —2000	+500 —1000
7 jours...	+100 —300	+100 —300	–	–	–
11 » ...	–	–	+ 3 — 10	+ 100 — 500	+100 — 500
21 » ...	+ 50 —100	+ 10 — 50	–	–	–
28 » ...	+ 10 — 30	+ 10 — 30	–	–	–
35 » ...	+ 3 — 10	+ 10 — 30	–	–	–
56 » ...	+ 1 — 3	+ 3 — 10	–	–	–
68 » ...	+ 1 — 3	3	–	+ 50 — 100	+ 10 — 30
74 » ...	+ 1 — 2	+ 2 — 3	0	+ 50 — 100	+ 10 — 30
93 » ...	0	+ 1 — 2	0	+ 10 — 30	+ 1 — 3
103 » ...	0	0	0	+ 10 — 30	0
133 » ...	0	0	0	+ 5 — 7	0
147 » ...	0	0	0	0	0

Toutefois l'action du formol et de la chaleur s'exerçant sur les filtrats de culture de *Proteus*, de *P. æruginosa*, de *B. subtilis* se montre capable de détruire, après un temps plus ou moins long, qui peut atteindre et même dépasser 90 jours, le pouvoir gélatinolytique de ces filtrats.

Nous recherchons présentement si les filtrats ainsi traités ont été simplement détruits ou s'ils ont été transformés en une substance nouvelle, analogue aux anatoxines, ayant perdu tout pouvoir diastasique, mais ayant conservé la propriété de faire apparaître dans l'organisme auquel on l'injecte des antiferments spécifiques pouvant s'opposer, par la suite, à l'action diastasique de ces filtrats [6].

PATHOLOGIE ZOOLOGIQUE. — *Sur un changement de type de réaction inflammatoire expérimentale chez les Mollusques céphalopodes par l'emploi préalable d'un facteur de diffusion, l'hyaluronidase.* Note de MM. **Antoine Jullien** et **André-Pierre Jullien**, présentée par M. Léon Binet.

On admet, à la suite de travaux portant sur les Vertébrés supérieurs, qu'un facteur de diffusion, l'hyaluronidase, joue un rôle important dans

---

(5) Rappelons, à titre de comparaison, que les toxines microbiennes (diphtérique, tétanique) sont détruites après addition de 5 ‰ de formol et séjour, pendant 1 mois, à l'étuve à 40°.

(6) On sait, en effet, que certaines diastases : diastase gélatinolytique des filtrats de culture du bacille tétanique (G. Ramon), streptokinase et streptodornase (Tillett et Cherry), etc. sont douées de propriétés antigènes.

les réactions inflammatoires, en accroissant la perméabilité capillaire à certains éléments figurés du sang, facilitant ainsi leur diapédèse, en même temps qu'elle favorise leur infiltration et leur migration, loin des vaisseaux, au sein du tissu conjonctif.

Des observations récentes sur la Seiche, nous ont montré que l'hyaluronidase aurait, chez les Céphalopodes, un comportement différent; elle serait ici, susceptible, en bloquant l'arrivée des leucocytes, de modifier la réponse organique à un agent irritatif donné et de changer complètement le type habituel de réaction inflammatoire.

Nous envisagerons donc un premier cas où l'irritant est injecté seul et un second cas où, préalablement à l'introduction du même irritant, on injecte, au même point, de l'hyaluronidase.

Nous avons choisi un irritant doué d'une forte agressivité : le formol du commerce, dilué au 1/10 dans de l'eau de mer; la quantité injectée, dans le lieu préférentiel que constitue la peau de la paroi ventrale du sac viscéral, est de 0,50 à 1 cm^3.

Dans le premier cas (irritant seul), une inflammation puissante et rapide se déclenche; elle aboutit, en deux ou trois jours, à la tombée d'une masse cohérente de tissus mortifiés, à contour ovalaire régulier, comprenant la peau et les plans externes de l'épais muscle sous-jacent. Cette tombée s'opère par le processus que nous avons décrit antérieurement [1] : formation, à la périphérie de la zone lésée, d'un sillon d'élimination, creusé dans l'épais amas des leucocytes réactionnels et liée à l'entrée en jeu et aux transformations de leurs granulations éosinophiles.

Mais (second cas), la réponse de l'animal au même agent irritant est bien différente, si l'on injecte, au préalable, une solution d'hyaluronidase (hyaluronidase testiculaire). 22 h après l'injection initiale de 1 cm^3 de ce dernier produit, on introduit, exactement au même point, le formol dilué. A ce moment, la boule d'œdème, créée par l'injection d'hyaluronidase, n'a pas encore complètement disparu; on ne décèle aucune altération de la peau dont la coloration et la texture apparaissent normales. Mais, très rapidement, dans les 18 h qui suivent l'injection de formol, il y a résorption totale de la boule d'œdème et développement d'une large tache blanche (par disparition des chromatophores), de forme circulaire, de plusieurs centimètres de diamètre, sans surélévation et sans formation de sillon d'élimination en bordure. Ce faciès reste à peu près sans modification pendant les deux jours qui suivent et jusqu'au moment de la fixation de l'animal. Macroscopiquement, l'action habituelle du formol a été transformée par l'hyaluronidase; on n'observe aucune tendance à la

(1) A. Jullien, *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 526.

chute du disque tissulaire dévitalisé, alors qu'avec le formol seul, cette tombée s'effectuait en deux ou trois jours. Le type de lésion, obtenu dans



Seiche. — Inflammation par le formol (F) après injection préalable d'hyaluronidase (H). La zone lésée, de couleur blanche, est en forme de raquette dont le manche correspond à l'emplacement de l'aiguille ayant servi à l'injection.

le second cas, rappelle celui que nous avons décrit antérieurement par l'emploi du dibenzanthracène (²). On doit alors se demander, dans quelle mesure s'est produite l'intervention des éléments de défense : les granulocytes; celle-ci, comme le révèlent les coupes histologiques, est extrêmement faible dans le tissu conjonctif dermique et nulle dans le muscle sous-jacent; c'est l'insuffisance de la réaction leucocytaire qui est responsable de l'absence de sillon d'élimination.

En résumé, l'hyaluronidase change le type réactionnel de la Seiche à l'égard d'un même agent irritatif : le formol. A l'inflammation habituelle, caractérisée par le développement d'un sillon d'élimination et la chute d'une escarre, elle substitue, par blocage leucocytaire, un type de lésion extensif, sans sillon d'élimination et sans escarre, se rapprochant de celui provoqué par certains corps cancérigènes, comme le dibenzanthracène.

(²) R. Jacquemain, A. Jullien et R. Noel, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 441.

PHYSIQUE MÉDICALE. — *Enregistrement de tachygrammes cardiaques.* Note de MM. **Renaud Koechlin** et **Pierre Laubry**, présentée par M. Louis Bazy.

Un tachygramme est obtenu en traçant des lignes successives qui se décalent parallèlement à elles-mêmes durant l'enregistrement. La longueur de chaque ligne est fonction de la durée de chaque pseudopériode. Les origines ayant mêmes ordonnées, le lieu géométrique des extrémités figure la courbe du rythme équivalent, avec mise en évidence de chacune des pseudopériodes. Quatre exemples de rythmes cardiaques.

La mesure la plus courante en médecine est celle du rythme cardiaque. La pratique habituelle consiste à compter le nombre des pulsations qui apparaissent au palper durant un quart, une demi- ou 1 mn; il s'agit donc d'une valeur moyenne qui ne met pas en relief l'allure constante ou variable du rythme. Des anomalies telles que le pouls trigéminé peuvent présenter une valeur moyenne constante avec récurrence de pseudopériodes très différentes. L'allure des variations du rythme étant importante à connaître, il est courant de compter les pulsations enregistrées sur une bande cardiographique pendant un certain temps de déroulement puis de construire point par point la courbe du rythme. Il nous a semblé utile de faire apparaître de façon plus immédiate le rythme et ses variations, sous la forme d'un diagramme enregistré directement pendant une durée de une demi- à plusieurs minutes. Le rythme cardiaque est pris ici comme exemple.

Le principe de l'enregistrement est illustré par les figures 1 et 2. Un enregistrement de neuf pulsations est pris en exemple sur la figure 1. Les pulsations sont repérées par les lettres *a* à *i*. Sur chacun des fronts d'ondes un point précise l'instant qui sert de référence pour mesurer les pseudo-périodes. Par exemple, le point H correspond à la fin de la pseudo-période *g* et au début de la suivante *h*. Les durées successives de ces neuf pulsations sont traduites par le diagramme de principe de la figure 2, en vue de faire ressortir leurs variations individuelles. Sur ce diagramme, les pseudo-périodes successives sont portées côte à côte, en ordonnées de haut en bas, et la durée de l'enregistrement est portée en abscisse. Chaque trace a une longueur proportionnelle à la pseudo-période correspondante. Le lieu géométrique des extrémités renforcées des traces dessine une courbe; celle-ci représente le rythme qui équivaudrait à chaque pulsation si sa pseudo-période restait constante durant 1 mn.

Les pulsations électriques, mécaniques ou pneumatiques sont appliquées au tachygraphe qui comporte un oscillographe. Sur l'écran de ce dernier, le spot se déplace dans les conditions indiquées ci-dessus. Pendant la durée de l'enregistrement du tachygramme on voit les traces successives

se dessiner parallèlement les unes aux autres; comme le montrent les exemples pratiques, cette durée est normalement supérieure à une trentaine de secondes. Le balayage horizontal est proportionnel au temps, mais on

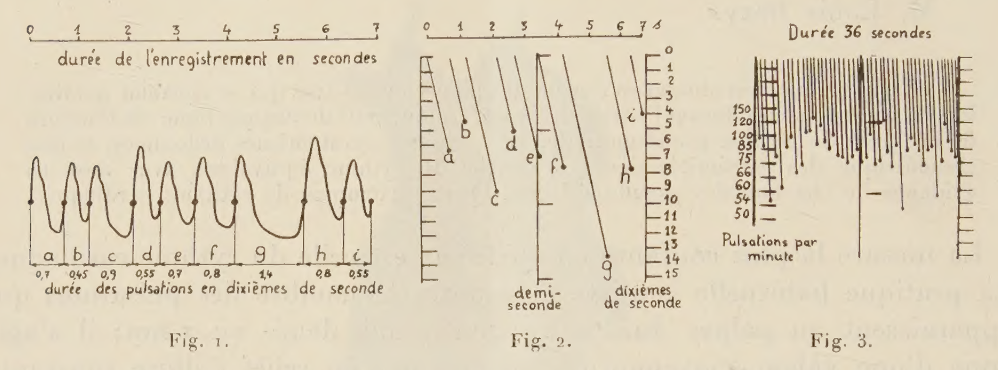


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1 : Courbe de neuf pulsations. — Fig. 2 : Tachygramme des neuf pulsations.
Fig. 3 : Tachygramme d'arythmie.

peut utiliser aussi une avance constante entre chaque trace. Le balayage vertical est linéaire en fonction du temps, mais une autre loi peut être adoptée. Les durées des traces se lisent au moyen d'échelles chronomé-

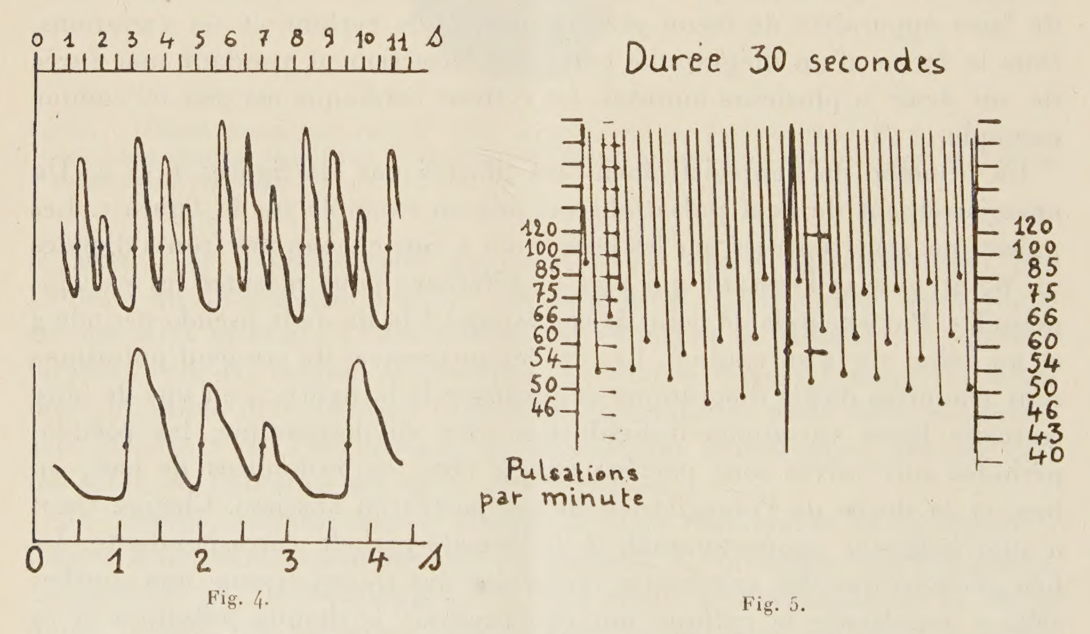


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4 : Pulsations trigéminées. — Fig. 5 : Arythmie trigéminée.

triques enregistrées automatiquement à l'aide d'un circuit auxiliaire qui fournit des impulsions espacées d'un dixième et d'une demi-seconde. Dans les exemples qui suivent le chiffre porté en regard de chaque dixième

de seconde exprime le nombre de pulsations par seconde équivalant à un rythme constant.

Les figures 3 à 7 représentent quelques types d'enregistrements. La figure 7 illustre l'application du cardiotachygraphe au test orthoclino-

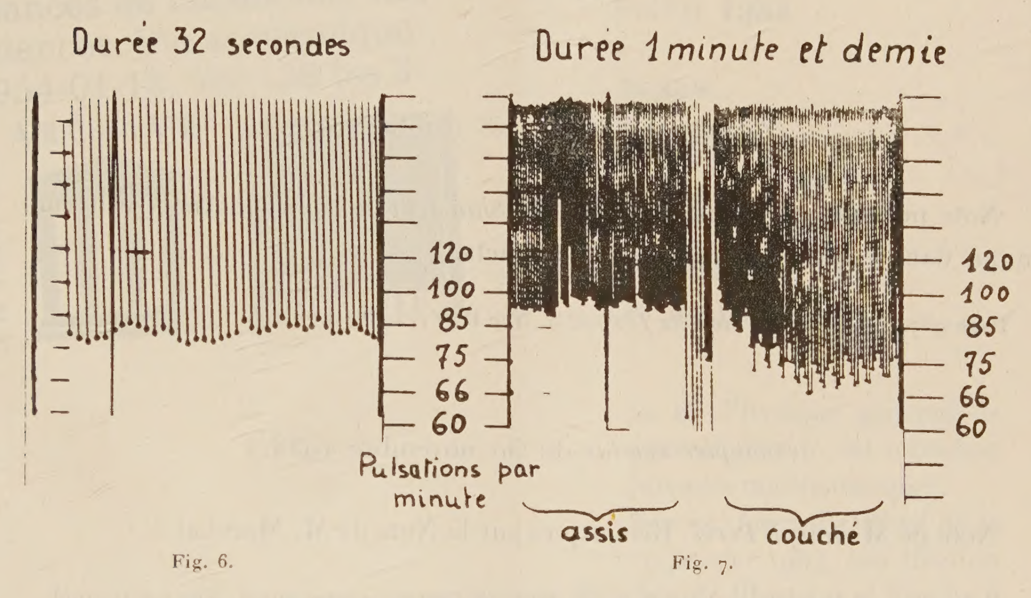


Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 6 : Tachygramme normal. — Fig. 7 : Test orthoclinostatique.

statique. Durant les quarante premières secondes le sujet est assis, son rythme est relativement stable entre 90 et 100 pulsations par minute; puis viennent les perturbations dues au changement de position, pendant quelque 10 s; enfin, pendant les quarante dernières secondes le sujet repose allongé, avec un rythme qui se stabilise vers 70 à 75 pulsations par minute.

La séance est levée à 16 h.

R. C.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 28 octobre 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Shin-Ichi Matsushita*, Analyse harmonique dans les groupes localement compacts. I. :

Page 957, 15[e] ligne, *au lieu de* $f(x) < 0$, *lire* $\mathrm{R}(f)(x) < 0$.

(*Comptes rendus* du 30 novembre 1953.)

Note de M. *Joseph Pérès*, Remarques sur la Note de M. Marchal :

Page 1395, 4[e] ligne de la Note en remontant, *au lieu de* irrotationnel, *lire* rotationnel.

